

MESURE DE TRACES DE GAZ À L'AIDE DE LASERS À SEMI-CONDUCTEUR

THÈSE N° 2525 (2002)

PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ STI SECTION D'ÉLECTRICITÉ

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES TECHNIQUES

PAR

Stéphane SCHILT

ingénieur physicien diplômé EPF
de nationalité suisse et originaire de Granges (SO)

acceptée sur proposition du jury:

Prof. Ph. Robert, directeur de thèse
Prof. C. Alibert, rapporteur
Prof. J. Faist, rapporteur
Dr J.-P. Pellaux, rapporteur
Prof. R.P. Salathé, rapporteur
Dr L. Thévenaz, rapporteur

Lausanne, EPFL
2002

A Tonia et Clara

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Métrologie de l'EPFL, sous la direction du Professeur Philippe Robert. Je tiens tout d'abord à le remercier chaleureusement de m'avoir accueilli dans son équipe et de m'avoir offert la possibilité d'effectuer cette thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude et mon amitié à Luc Thévenaz, qui est à l'origine de l'activité de spectroscopie au Laboratoire de Métrologie et qui m'a guidé par ses précieux conseils tout au long de ces années. Je le remercie de sa disponibilité et de l'attention qu'il a portée à la relecture de ce mémoire.

Mes sincères remerciements vont également aux membres du jury, les Professeurs C. Alibert, J. Faist, R. Salathe et le Dr. J.-P. Pellaux, pour avoir accepté de juger ce travail et d'avoir pris le temps d'évaluer ce mémoire. Une reconnaissance particulière est adressée au Professeur J. Faist, pour la mise à disposition de lasers à cascade quantique et pour les discussions fructueuses que nous avons eues à propos des mesures optiques réalisées sur ces lasers.

Je tiens également à exprimer toute ma sympathie et ma reconnaissance à Jean-Paul Pellaux, pour l'expérience et les précieux conseils qu'il m'a apportés, ainsi que pour le matériel qu'il m'a gentiment prêté.

Je suis également reconnaissant envers la Commission pour la Technologie et l'Innovation et l'entreprise Orbisphère, pour avoir financé une partie de ce projet.

Finalement, je tiens à remercier chaleureusement tous mes collègues et amis du Laboratoire de Métrologie, d'une part pour l'excellente ambiance de travail qu'ils font régner au Laboratoire, mais également pour tous les conseils et l'aide qu'ils m'ont apportés durant ces années: K. Aminian, C.-A. Berseth, F. Briffod, C. Brisson, P. Chabloz, M. Cherbuliez, P. Dainesi, E. de Andres, H. Dejnabadi, A.-I. Desmangles, M. Facchini, A. Fellay, C. Gabioud, J. Gramiger, B. Guldemann, A. Ionescu, Prof. P. Jacquot, A. Küng, T. Meyer, P. Morel, B. Najafi, M. Niklès, M. Noè, J. Poliak, K. Rezakhanlou, A. Salarian, S. Schmidt et J. Troger.

Je ne saurais conclure sans remercier ma famille pour m'avoir toujours encouragé durant ces années. Une pensée particulière va à Tonia, mon épouse, et à ma fille Clara, pour lesquelles je n'ai pas toujours eu la disponibilité souhaitée ces derniers temps.

Version abrégée

La spectroscopie infrarouge à l'aide de lasers à semi-conducteur présente un grand potentiel pour la réalisation de capteurs de traces de gaz offrant à la fois une grande sensibilité, une bonne sélectivité et la possibilité d'effectuer une mesure continue et en temps réel de la substance à quantifier. Parmi toutes les méthodes connues, deux conviennent particulièrement à l'application concernée: la *spectroscopie par modulation en transmission* (ou méthode *WMS*) et la *spectroscopie photoacoustique*. Les lasers à semi-conducteur, qui sont aisément modulables par une modulation de leur courant d'injection, sont très bien adaptés à ces méthodes. Comme elle constitue un élément essentiel de ces techniques, la modulation des lasers à semi-conducteur est tout d'abord décrite, tant au niveau théorique qu'expérimental. Des méthodes de mesure des paramètres de modulation sont présentées.

Un modèle théorique décrivant l'interaction d'une onde optique modulée avec une raie d'absorption d'un gaz est ensuite exposé, d'abord dans le cas où la fréquence de modulation est élevée par rapport à la largeur de la raie d'absorption, puis lorsqu'elle est nettement inférieure. Dans le second cas, le modèle développé tient compte de la modulation combinée d'intensité (IM) et de fréquence (FM) du laser et constitue de ce fait une généralisation des modèles existants, qui ne tiennent compte que de la modulation FM et ne décrivent donc qu'imparfaitement la réalité. La prise en compte de la modulation IM du laser a permis d'obtenir un modèle beaucoup plus complet, dont les résultats sont confirmés avec une remarquable précision par des mesures expérimentales. A partir de ce modèle, une analyse systématique de l'influence des différents paramètres de modulation sur les signaux de mesure est présentée et validée par de nombreux résultats expérimentaux.

Le modèle théorique a également permis d'appliquer les méthodes spectroscopiques considérées à la caractérisation des paramètres de modulation FM d'un laser. Les résultats ainsi obtenus correspondent avec une grande précision à ceux fournis par d'autres méthodes traditionnellement utilisées, ce qui démontre la validité de cette nouvelle méthode de mesure.

Les deux techniques de détection de traces de gaz ont été mises en œuvre expérimentalement à l'aide d'un laser DFB à semi-conducteur, émettant à $\lambda = 2 \mu\text{m}$ pour la détection du CO_2 . Dans la méthode *WMS*, la fréquence d'émission du laser a été stabilisée sur une raie d'absorption du CO_2 , ce qui a permis de réduire ses fluctuations relatives en dessous de 10^{-7} . La spectroscopie photoacoustique a été

réalisée avec une cellule résonante, excitée dans son premier mode radial, de façon à optimiser l'efficacité de l'effet photoacoustique. Des modulations d'intensité et de fréquence du laser ont été considérées et leurs performances comparées.

A la longueur d'onde considérée et avec la puissance optique disponible dans notre configuration expérimentale, la méthode *WMS* s'est révélée la plus sensible, avec un seuil de détection inférieur à $1 \text{ ppm} \cdot \text{m}$. A partir des propriétés de chaque méthode, des moyens d'augmenter leurs performances sont discutés et leur sensibilité est extrapolée pour d'autres conditions de fonctionnement. Il ressort ainsi que la méthode *WMS* présente une meilleure sensibilité dans le proche infrarouge, où des photodétecteurs très sensibles sont disponibles. Par contre, les performances de cette méthode décroissent lorsque la longueur d'onde augmente, car la sensibilité des photodétecteurs diminue fortement. La spectroscopie photoacoustique présente au contraire l'avantage d'être totalement insensible à la longueur d'onde, car la détection se fait de manière acoustique. Elle devient donc plus intéressante que la méthode *WMS* dans l'infrarouge moyen, surtout lorsque des lasers puissants sont disponibles.

Finalement, un nouveau type de lasers à semi-conducteur, récemment mis au point et très prometteurs pour la spectroscopie infrarouge, est évalué pour la mesure de traces de gaz. Ces lasers à cascade quantique émettent dans l'infrarouge moyen et peuvent fonctionner à température ambiante. Une caractérisation de leurs propriétés optiques principales est présentée et quelques mesures spectroscopiques sont exposées.

Abstract

Infrared spectroscopy using semiconductor lasers is a promising technique for trace gas detection. It allows a continuous and real time monitoring of several species, with a high sensitivity and a good selectivity. Among all the possible methods two are particularly suitable for this application: *wavelength modulation spectroscopy (WMS)* based on an optical detection of the transmitted light intensity and *photoacoustic spectroscopy*, which detects an acoustic wave produced by the energy absorbed in the sample. Semiconductor lasers are easily modulated through their injection current and are thus well suited for these applications. The laser modulation is a key issue for these techniques and is first described in detail, both theoretically and experimentally. Experimental methods used to determine the modulation parameters are presented.

Then, a theoretical model describing the interaction of a modulated optical wave with an absorption line is exposed. Two different cases are considered. In the first, the modulation frequency is higher than the width of the absorption line, whereas it is smaller in the second. In this latter case, the developed model takes into account the simultaneous intensity (IM) and frequency (FM) modulation of the laser. This establishes a generalization of existing models, which consider only the FM modulation and thus imperfectly describe the real laser behavior. A more exact model was obtained by taking into account the laser intensity modulation and the results are confirmed with a remarkable precision by experimental measurements. The effect of several modulation parameters on the measured signals was studied from this theoretical model and is validated by numerous experimental results.

A new experimental method was developed on the basis of this model to measure the modulation parameters of a laser. The obtained results correspond with a good precision to the values supplied by other traditional methods, which demonstrates the validity of this new technique.

The two experimental techniques for trace gas detection were implemented using a DFB semiconductor laser emitting at $\lambda = 2 \mu\text{m}$ for CO_2 monitoring. In the WMS method, the laser emission frequency was actively stabilized on a CO_2 absorption line, which reduced its relative frequency fluctuations below 10^{-7} . The photoacoustic spectroscopy was implemented using a resonant acoustic cavity, operated in its first radial mode in order to optimize the photoacoustic effect efficiency. Both intensity and frequency modulations of the laser were applied and their performances were compared.

In our experimental configurations, the *WMS* method showed the best sensitivity, with a detection limit lower than $1 \text{ ppm} \times \text{m}$. Several solutions are proposed to increase the performances of each method, taking into account their own specificity. It turns out that the *WMS* method has a better sensitivity in the near infrared, where very sensitive photodetectors are available. But, its performances decrease with increasing wavelength, as the photodetectors sensitivity strongly decreases. On the other hand, photoacoustic spectroscopy has the advantage to be totally wavelength-independent, as the detection is made acoustically. Thus, it becomes more attractive than *WMS* in the mid-infrared, especially when taking advantage of high power lasers available in this spectral range.

Finally, the potential of a new kind of semiconductor lasers is estimated for trace gas detection. These so-called quantum cascade lasers were invented some years ago and operate at room-temperature in the mid-infrared. A characterization of their main optical properties is exposed and some spectroscopic measurements are shown.

Table des matières

Introduction	1
1. Absorption moléculaire	7
1.1. Introduction	7
1.2. Principe de Born-Oppenheimer	8
1.3. Absorption d'une onde électromagnétique	10
1.4. Spectre d'absorption des molécules diatomiques	11
1.4.1. Spectre de rotation	12
1.4.2. Spectre de vibration	15
1.4.3. Spectre de vibration-rotation	18
1.5. Spectre d'absorption des molécules polyatomiques	22
1.5.1. Spectre de rotation	23
1.5.2. Spectre de vibration	28
1.5.3. Spectre de vibration-rotation	33
1.6. Forme des raies d'absorption	34
1.6.1. Intensité des raies	34
1.6.2. Largeur de raie	38
1.7. Exemples de spectres d'absorption	42
1.7.1. CO ₂	42
1.7.2. H ₂ O	45
1.7.3. NH ₃	46
Références	48
2. Lasers à semi-conducteur pour la spectroscopie dans l'infrarouge proche	49
2.1. Introduction	49
2.2. Lasers à semi-conducteur	51
2.3. Pureté spectrale	54
2.4. Accordabilité	57
2.4.1. Accordabilité en fonction de la température	57
2.4.2. Accordabilité en fonction du courant d'injection	59

2.5. Modulation des lasers à semi-conducteur	62
2.5.1. Etude théorique de la modulation combinée IM-FM	63
2.5.2. Mesure expérimentale des paramètres de modulation	67
2.5.3. Comportement des paramètres de modulation	73
Références	77
3. Spectroscopie par modulation en transmission : aspects théoriques	79
3.1. Introduction	79
3.2. Spectroscopie par modulation	79
3.3. Méthode <i>FMS</i>	81
3.3.1. Principe	81
3.3.2. Expression théorique des signaux	83
3.3.3. Influence de divers paramètres sur les signaux <i>FMS</i>	87
3.3.4. Passage de la méthode <i>FMS</i> à la méthode <i>WMS</i>	92
3.4. Méthode <i>WMS</i>	96
3.4.1. Principe	96
3.4.2. Spectroscopie dérivative	97
3.4.3. Expression générale des signaux pour une modulation combinée IM-FM	99
3.4.4. Analyse des signaux aux différentes harmoniques	105
3.4.5. Application de la méthode <i>WMS</i> à la caractérisation de la modulation FM d'un laser	111
Références	115
4. Spectroscopie par modulation en transmission : aspects expérimentaux	117
4.1. Introduction	117
4.2. Etude expérimentale de la méthode <i>FMS</i>	118
4.2.1. Configuration expérimentale	120
4.2.2. Signaux <i>FMS</i> expérimentaux	121
4.2.3. Mesure du déphasage Ψ par la méthode <i>FMS</i>	126
4.3. Etude expérimentale de la méthode <i>WMS</i>	127
4.3.1. Configuration expérimentale	128
4.3.2. Signaux <i>WMS</i> expérimentaux	129
4.3.3. Mesure de la modulation FM du laser par la méthode <i>WMS</i>	131
4.4. Application à la détection de traces de gaz	134

4.4.1. Principe de la mesure	135
4.4.2. Description du dispositif expérimental	138
4.4.3. Compensation par le signal de référence	139
4.4.4. Stabilisation de la fréquence d'émission du laser	141
4.4.5. Bruit et limite de détection	143
4.4.6. Réponse du système	145
Références	147
5. Spectroscopie photoacoustique	149
5.1. Introduction	149
5.2. L'effet photoacoustique	150
5.3. Génération du signal photoacoustique	152
5.3.1. Echauffement du milieu	152
5.3.2. Modes acoustiques d'une cavité	154
5.3.3. L'excitation photoacoustique	160
5.4. Configuration expérimentale	163
5.4.1. Types de cellules photoacoustiques	163
5.4.2. Schémas de modulation	166
5.4.3. La constante de la cellule	167
5.4.4. Facteur de qualité	169
5.4.5. Design de la cellule photoacoustique	171
5.4.6. Caractérisation de la cellule	174
5.4.7. Stabilisation de la résonance acoustique	177
5.5. Effet photoacoustique pour une modulation IM-FM	180
5.5.1. Calcul théorique du signal photoacoustique	180
5.5.2. Configuration expérimentale	182
5.5.3. Signaux photoacoustiques expérimentaux	184
5.5.4. Comparaison des signaux photoacoustiques obtenus pour des modulations IM et FM	186
5.6. Performances de la méthode	187
5.6.1. Dépendance en fonction de la puissance optique	187
5.6.2. Sensibilité	188
5.7. Comparaison des méthodes	192
5.7.1. Performances	192
5.7.2. Potentiel des techniques	193
Références	197

6. Lasers à cascade quantique pour la spectroscopie infrarouge	201
6.1. Introduction	201
6.2. Les lasers à cascade quantique	202
6.2.1. Principe	203
6.2.2. Performances	206
6.3. Caractérisation des propriétés des lasers QC	207
6.3.1. Caractérisation d'un laser QC de type Fabry-Perot	207
6.3.2. Caractérisation d'un laser QC de type DFB	216
6.4. Applications en spectroscopie	217
6.4.1. Spectroscopie en transmission avec un laser QC	218
6.4.2. Spectroscopie photoacoustique	221
Références	224
Conclusion	227

INTRODUCTION

La mesure de traces de gaz est un vaste sujet, qui trouve des applications dans de nombreux domaines, tels que

- le contrôle des émissions de polluants atmosphériques (NO_x , gaz à effet de serre);
- la surveillance de la qualité de l'air dans les enceintes de processus industriels, telles que les salles blanches ou à atmosphère contrôlée (détection du taux de NH_3 dans l'industrie des semi-conducteurs);
- la gestion de stocks dans l'industrie agroalimentaire (surveillance du taux de C_2H_4 émis par les fruits et légumes à maturité);
- le dosage précis de substances à inhaler à des fins thérapeutiques (NO) en milieu médical;
- la détection de fuites (SF_6);
- la sécurité et la lutte contre la fraude (détection de drogues ou d'explosifs).

Toutes ces applications nécessitent des instruments de mesure *sensibles* (afin de pouvoir détecter de faibles concentrations), *sélectifs* (pour mesurer une substance particulière en présence d'un grand nombre d'autres) et capables d'effectuer une *mesure en continu* avec un *temps de réponse court*. La fiabilité des instruments est également un critère important et selon l'application considérée, des systèmes portables sont nécessaires. Les méthodes conventionnelles (chromatographie en phase gazeuse, chemiluminescence, fluorescence) ne répondent souvent pas à ces attentes, parce qu'un ou plusieurs des critères requis ne sont pas satisfaits. La plupart de ces méthodes nécessitent par exemple une extraction d'un échantillon de la substance à mesurer et son analyse ultérieure. Leur temps de réponse est donc élevé et une mesure en continu est impossible. Dans certaines techniques

(chemiluminescence par exemple), une transformation de la substance à mesurer a lieu via une réaction chimique. L'échantillon est donc modifié, voire pollué, ce qui n'est pas admissible dans certaines applications, en milieu médical notamment. D'autres techniques doivent ainsi être mises en œuvre pour la conception d'instruments capables de remplir toutes ces conditions.

La spectroscopie infrarouge offre une alternative intéressante pour la mesure de traces de gaz, puisque la plupart des substances d'intérêt sont absorbantes dans cette plage spectrale. Les bases de cette technique sont connues depuis longtemps, tant au niveau théorique qu'expérimental. Les fondements théoriques de l'absorption moléculaire remontent en effet aux travaux de A. Einstein (1905) et de N. Bohr (1913), qui postulèrent respectivement la quantification du rayonnement électromagnétique et de l'énergie des atomes. Quelques années plus tard, Einstein, encore lui, décrivit en détail les processus d'interaction entre lumière et atomes en introduisant ses coefficients de probabilité de transition entre niveaux. G. Herzberg (1945) apporta une contribution majeure grâce à sa description théorique des transitions moléculaires, qui constitue encore une référence de nos jours [1, 2]. Les premiers spectromètres datent quant à eux du début du 20^{ème} siècle. A cette époque, les systèmes développés utilisaient des sources à large spectre et des éléments spectralement sélectifs (filtres, monochromateurs) pour étudier l'absorption infrarouge dans les gaz. Leur basse résolution était mal adaptée à la mesure en phase gazeuse et leurs performances étaient faibles.

La spectroscopie infrarouge appliquée à la mesure de traces de gaz a trouvé un regain d'intérêt suite à la découverte du laser (1960). En effet, ces sources monochromatiques et puissantes se prêtent particulièrement bien à la mesure en phase gazeuse, pour laquelle la largeur des raies d'absorption n'est que de quelques GHz à pression atmosphérique. Grâce à de récents développements, des sources lasers à semi-conducteur satisfaisant à des critères de qualité et de fiabilité rigoureux sont maintenant disponibles. Ces sources sont miniatures, robustes et présentent une longue durée de vie. Elles offrent d'autre part une grande pureté spectrale, une accordabilité en longueur d'onde et la possibilité d'être modulées aisément et jusqu'à des fréquences élevées. Ces caractéristiques rendent possible la conception de capteurs optiques capables de mesurer des gaz sous forme de traces (concentration inférieure au ppm). En plus des propriétés indispensables déjà mentionnées (sensibilité, sélectivité, temps de réponse), les capteurs spectroscopiques présentent l'avantage d'une mesure sans contact, donc sans modification chimique de la substance à quantifier. Parmi les nombreuses méthodes envisageables (basées sur la transmission, l'absorption ou la diffusion de lumière par la substance d'intérêt), deux

techniques ont été étudiées et réalisées dans ce travail de thèse en utilisant des lasers à semi-conducteur. Il s'agit d'une part de la *spectroscopie en transmission par modulation* (ou méthode WMS) et d'autre part de la *spectroscopie photoacoustique*.

Position du travail

L'objectif de cette thèse était d'évaluer le potentiel des *lasers à semi-conducteur* pour la mesure de traces de gaz. L'utilisation de ces sources dans ce contexte représente en effet une avancée technologique importante, comparable par exemple au passage du tube électronique au transistor. En effet, ces sources miniaturisées, fonctionnant à température ambiante, remplacent avantageusement les autres types de lasers utilisés précédemment en spectroscopie infrarouge, tels que les lasers à gaz, de taille imposante et de durée de vie limitée, ou d'autres lasers à semi-conducteur nécessitant un système de refroidissement à l'azote liquide, encombrant et peu adapté à des instruments portables.

Deux méthodes différentes ont été développées dans ce travail, l'une basée sur une détection optique de la lumière transmise à travers l'échantillon à mesurer et la seconde sur la mesure directe de l'énergie absorbée dans le milieu par l'intermédiaire de l'effet photoacoustique. Elles utilisent toutes deux une modulation de la lumière, donnant lieu à un signal complexe qui, une fois démodulé, permet de repousser les limites de la détection. Bien que n'étant pas nouvelles quant à leur principe, puisqu'elles ont déjà été utilisées dans de nombreuses applications, notamment dans l'infrarouge moyen avec des diodes lasers à sels de plomb (méthode WMS) ou avec des lasers à gaz (spectroscopie photoacoustique), ces méthodes ont été appliquées ici dans un contexte quelque peu différent. Elles ont été mises en œuvre avec un laser à semi-conducteur émettant dans l'infrarouge proche et modulé simultanément en fréquence (FM) et en intensité (IM), ce qui est propre aux lasers à semi-conducteur. L'objectif du travail étant l'évaluation de ces méthodes, il a été décidé de privilégier le développement d'une plate-forme de mesure adaptable par la suite à différentes substances par un choix approprié de la source laser, plutôt que de s'intéresser à une application spécifique. On a ainsi choisi le CO₂ comme substance de travail, car il s'agit d'un produit non toxique, facile à manipuler, aisément disponible et qui présente de surcroît de nombreuses bandes d'absorption dans le proche infrarouge.

Une analyse systématique de l'influence des différents paramètres de modulation du laser sur les signaux de mesure est présentée. Cette analyse s'appuie également sur le développement d'un modèle théorique décrivant la forme des signaux obtenus

lorsqu'une raie d'absorption d'un gaz est sondée par un laser modulé simultanément en fréquence et en intensité. Cette description représente une extension d'un modèle existant [3], qui se limitait au cas d'une modulation FM pure et ne décrivait par conséquent qu'imparfaitement la réalité. La prise en compte de la modulation IM du laser permet d'obtenir un modèle beaucoup plus complet, dont les résultats sont confirmés avec une remarquable précision par des mesures expérimentales. Un aspect original de ce travail, dérivé du modèle théorique développé, consiste à utiliser les méthodes spectroscopiques présentées afin de caractériser les paramètres de modulation FM d'un laser. Les résultats ainsi obtenus sont confirmés avec une grande précision par d'autres méthodes traditionnellement utilisées. Ce procédé s'applique en particulier à la mesure du déphasage entre les modulations IM et FM d'un laser dans des cas où d'autres méthodes de mesure ne sont plus valables (modulation à haute fréquence par exemple). Cette nouvelle méthode de caractérisation de la modulation d'un laser présente donc un intérêt certain en métrologie.

Les deux méthodes de mesure de traces de gaz développées dans ce travail sont comparées au niveau de leurs performances. A partir des résultats obtenus, leur sensibilité respective est extrapolée pour d'autres conditions de fonctionnement (puissance supérieure du laser, autre longueur d'onde, etc. ...) et les domaines d'utilisation optimaux de chaque méthode sont estimés.

Finalement, les propriétés optiques d'un nouveau type de lasers à semi-conducteur, les *lasers à cascade quantique*, émettant dans l'infrarouge moyen, sont présentées et le potentiel de ces lasers pour la mesure de traces de gaz est évalué. Ces lasers sont appelés à remplacer dans un proche avenir et de façon avantageuse les lasers à sels de plomb utilisés jusqu'à maintenant dans cette gamme spectrale, puisque outre leur fonctionnement à température ambiante, ils présentent des puissances d'émission et des qualités spectrales largement supérieures.

Organisation

Ce mémoire est organisé de la manière suivante:

Le Chapitre 1 revoit les bases de la spectroscopie moléculaire infrarouge. La description quantique des spectres de vibration et de rotation des molécules est présentée et les processus d'élargissement des raies d'absorption sont discutés.

Le Chapitre 2 est consacré aux diodes lasers semi-conductrices. Leurs principales caractéristiques sont décrites, en mettant l'accent sur les propriétés essentielles pour la mesure de traces de gaz. Une large place est consacrée à la description de la modulation de ces lasers, tant au niveau théorique qu'expérimental.

Le Chapitre 3 présente une description théorique de deux méthodes de spectroscopie en transmission par modulation du courant d'injection d'un laser. Dans la première, la fréquence de modulation est supérieure à la largeur de la raie d'absorption considérée, tandis que dans la seconde, elle est nettement inférieure. Une analyse détaillée de l'influence de différents paramètres sur les signaux obtenus est présentée.

Le Chapitre 4 est consacré à la mise en œuvre expérimentale des deux méthodes décrites au chapitre précédent. Une comparaison entre des mesures expérimentales et les modèles est présentée. La conception d'un capteur de traces de CO₂ basé sur l'une de ces méthodes est décrite et ses performances sont évaluées.

Le Chapitre 5 expose une autre méthode de mesure de traces de gaz, la spectroscopie photoacoustique. Ses principes sont revus et les caractéristiques d'une cellule photoacoustique résonante sont présentées. Ses performances sont comparées avec celles de la méthode en transmission.

Le Chapitre 6 est consacré à l'utilisation des lasers à cascade quantique pour la spectroscopie infrarouge. Les propriétés optiques principales de ce nouveau type de laser sont exposées et des mesures spectroscopiques sont présentées.

Références

- [1] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure I. Spectra of diatomic molecules*, Krieger, Malabar (1989)
- [2] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, Krieger, Malabar (1991)
- [3] R. Arndt, "Analytical line shapes for lorentzian signals broadened by modulation", *J. Appl. Phys.*, Vol. 36, No. 8, pp 2522-2524, 1965

Chapitre 1.

ABSORPTION MOLECULAIRE

1.1. Introduction

La spectroscopie laser offre d'excellentes performances pour la détection de traces de gaz, que ce soit en terme de sensibilité ou de sélectivité (voir le chapitre 2). Toutes les méthodes spectroscopiques sont basées sur l'interaction entre une onde optique et la substance à mesurer. Différents types d'interaction existent, dont les principales sont la diffusion Raman, la fluorescence et l'absorption. Cette dernière est de loin la plus importante, puisque les sections efficaces d'absorption des molécules dans l'infrarouge sont typiquement de l'ordre de 10^{-20} cm^2 , soit six à huit ordres de grandeur supérieures à celles de la diffusion Raman [1]. L'*absorption* est donc le phénomène d'interaction entre lumière et matière qui est à la base du travail présenté dans cette thèse.

Ce premier chapitre est consacré aux principes de base de la spectroscopie moléculaire, issus de la mécanique quantique. Les différents types de transitions moléculaires (vibration, rotation) sont présentés successivement dans le cas des molécules diatomiques (§1.4) et polyatomiques (§1.5). La forme des raies d'absorption est également discutée (§1.6) et quelques exemples de spectres expérimentaux sont finalement présentés dans la dernière partie de ce chapitre (§1.7).

1.2. Principe de Born-Oppenheimer

La description quantique d'une molécule est un problème très complexe, car il s'agit d'un système comprenant un nombre élevé de particules (N noyaux et n électrons) interagissant entre elles. Chacune possède une énergie cinétique et une énergie potentielle due à l'interaction coulombienne avec les autres particules. Les états possibles de la molécule sont donnés par les solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire

$$\frac{1}{m} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_i^2} \right) + \sum_{k=1}^N \frac{1}{M_k} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_k^2} \right) + \frac{2}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0, \quad (1.1)$$

où les $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ représentent la position des électrons (de masse m et de charge e) et les $\mathbf{r}_k = (x_k, y_k, z_k)$ celle des noyaux (de masse M_k et de charge Q_k). L'énergie potentielle V du système est constituée de la répulsion coulombienne des électrons (V_{ee}), de la répulsion des noyaux (V_{NN}) et de l'attraction entre noyaux et électrons (V_{eN})

$$V = \underbrace{\sum_{i < i'}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|}}_{V_{ee}} + \underbrace{\sum_{k < k'}^N \frac{Q_k Q_{k'}}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}|}}_{V_{NN}} - \underbrace{\sum_{i,k}^{n \cdot N} \frac{e Q_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|}}_{V_{eN}}. \quad (1.2)$$

L'équation (1.1) n'est pas soluble de façon exacte, même pour la plus simple des molécules. Une approximation importante peut cependant être effectuée, car la masse des électrons est beaucoup plus faible que celle des noyaux ($m/M_k < 10^{-3}$). Le mouvement des électrons est donc beaucoup plus rapide que celui des noyaux et on peut considérer que la configuration électronique s'adapte instantanément à tout mouvement des noyaux. Ceci constitue l'approximation de Born-Oppenheimer [2], qui permet de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux

$$\psi = \psi_e(\dots, x_i, y_i, z_i, \dots) \psi_N(\dots, x_k, y_k, z_k, \dots), \quad (1.3)$$

où les fonctions d'onde électronique (ψ_e) et des noyaux (ψ_N) sont solutions des équations

$$\frac{1}{2m} \sum_i \left(\frac{\partial^2 \psi_e}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial z_i^2} \right) + \frac{1}{\hbar^2} (E_e - V^{el}) \psi_e = 0, \quad (1.4)$$

$$\sum_k \frac{1}{2M_k} \left(\frac{\partial^2 \psi_N}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi_N}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi_N}{\partial z_k^2} \right) + \frac{1}{\hbar^2} (E - E_e - V_{NN}) \psi_N = 0. \quad (1.5)$$

L'expression (1.4) est l'équation de Schrödinger pour les électrons se déplaçant dans le potentiel $V^{el} = V_{ee} + V_{eN}$ créé par les noyaux immobiles, tandis que (1.5) représente l'équation de Schrödinger pour les noyaux se déplaçant sous l'effet d'un potentiel $E_e + V_{NN}$ qui représente la somme de l'énergie électronique et du potentiel d'interaction coulombienne entre les noyaux.

Le mouvement des noyaux reste encore compliqué, car il est constitué de plusieurs degrés de liberté couplés (vibration des noyaux les uns par rapport aux autres et rotation globale de la molécule). Cependant, le couplage entre ces mouvements est faible et ils peuvent être traités séparément en première approximation. La fonction d'onde peut ainsi être factorisée en une partie vibrationnelle ψ_v et une partie rotationnelle ψ_r .

$$\psi_N = \psi_v \psi_r . \quad (1.6)$$

L'énergie totale de la molécule s'écrit donc simplement comme la somme de trois contributions: une énergie électronique E_e liée au mouvement des électrons autour des noyaux, une énergie vibrationnelle E_v due au mouvement de vibration des noyaux et une énergie rotationnelle E_r due au mouvement de rotation de la molécule

$$E = E_e + E_v + E_r . \quad (1.7)$$

La fonction d'onde totale est simplement le produit des trois fonctions d'onde

$$\psi = \psi_e \psi_v \psi_r . \quad (1.8)$$

Pour les molécules diatomiques, l'énergie électronique est généralement beaucoup plus grande que l'énergie vibrationnelle, qui est elle-même supérieure à celle de rotation. Les trois mouvements sont donc bien découplés et l'approximation (1.7) est satisfaite. De ce fait, les transitions électroniques correspondent à de courtes longueurs d'onde et sont généralement situées dans l'ultraviolet ou dans le visible. Elles ne présentent donc que peu d'intérêt pour la spectroscopie laser. Les transitions de vibration-rotation se trouvent quant à elles dans l'infrarouge proche ou moyen, où des lasers à semi-conducteur avec d'excellentes propriétés sont disponibles pour la spectroscopie (voir le chapitre 2). C'est donc ce type de transitions qui présente le meilleur potentiel pour la détection de traces de gaz et la description des spectres d'absorption moléculaires donnée dans ce chapitre se limitera à ces transitions.

Dans les molécules polyatomiques, il peut arriver que les énergies électronique et de vibration d'une part, ou rotationnelle et vibrationnelle d'autre part, soient du même ordre de grandeur [4]. Les interactions mutuelles entre ces trois mouvements sont

donc plus importantes que dans les molécules diatomiques et l'approximation (1.7) est moins bien satisfaite. Dans ce cas, une description plus rigoureuse, tenant compte des interactions entre les différents mouvements de la molécule, est nécessaire pour expliquer certains détails des spectres d'absorption. Mais nous nous contenterons ici de cette approximation, l'intention n'étant pas de donner une description complète des spectres d'absorption moléculaires, mais plutôt d'en expliquer la structure grossière afin de pouvoir interpréter les mesures expérimentales obtenues pour différents gaz.

1.3. Absorption d'une onde électromagnétique

Une molécule située initialement dans un état d'énergie E_n peut être excitée à un niveau d'énergie supérieur E_m par l'absorption d'une onde électromagnétique de fréquence

$$\tilde{\nu}_{nm} = \frac{\nu_{nm}}{c} = \frac{E_n - E_m}{hc} . \quad (1.9)$$

Dans cette expression, ν_{nm} est la fréquence en Hz, $\tilde{\nu}_{nm}$ celle exprimée en cm^{-1} et h représente la constante de Planck. L'interaction se fait en première approximation par l'intermédiaire du moment dipolaire électrique de la molécule

$$\mathbf{D}_N(\mathbf{r}) = \sum_k Q_k \mathbf{r}_k , \quad (1.10)$$

où les Q_k représentent les charges des noyaux constituant la molécule et les \mathbf{r}_k leur position (par rapport au centre de masse)¹. La probabilité de transition entre deux états $|n\rangle$ et $|m\rangle$ est donnée par le coefficient d'Einstein

$$B_{nm} = \frac{8\pi^3}{3h^2c} |\mathbf{R}_{nm}|^2 , \quad (1.11)$$

où \mathbf{R}_{nm} est l'élément de matrice du moment dipolaire

$$\mathbf{R}_{nm} = \langle n | \mathbf{D} | m \rangle = \int \psi_n^* \mathbf{D}(\mathbf{r}) \psi_m . \quad (1.12)$$

¹ $\mathbf{D}_N(\mathbf{r})$ représente la contribution des noyaux au moment dipolaire électrique de la molécule. Il existe également une contribution électronique $\mathbf{D}_e(\mathbf{r})$, de sorte que le moment dipolaire total s'écrit $\mathbf{D} = \mathbf{D}_e + \mathbf{D}_N$. La partie électronique du moment dipolaire est responsable des transitions électroniques, alors que la partie due aux noyaux est à la base des transitions de vibration-rotation.

Dans le cas des transitions de vibration et de rotation, c'est uniquement la partie du moment dipolaire due aux noyaux (\mathbf{D}_N) qui intervient dans l'expression (1.12). Une interaction de l'onde avec un moment dipolaire magnétique ou un moment quadripolaire électrique est également possible, mais les transitions correspondantes sont respectivement 10^5 et 10^8 fois inférieures aux transitions dipolaires électriques [3]. Par conséquent, une transition qui n'est pas autorisée pour le moment dipolaire électrique est considérée comme interdite ou inactive. Les molécules diatomiques homonucléaires (constituées de deux noyaux identiques) sont ainsi toujours inactives aux niveaux vibrationnel et rotationnel, puisque la contribution des noyaux au moment dipolaire est nulle¹.

Le coefficient d'Einstein B_{nm} décrit la probabilité d'absorption ou d'émission stimulée d'un photon. Il existe également un coefficient d'Einstein A_{nm} pour l'émission spontanée. Ils sont reliés entre eux par

$$A_{nm} = 8\pi hc \tilde{\nu}_{nm}^3 B_{nm} = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{nm}^3}{3h} |\mathbf{R}_{nm}|^2. \quad (1.13)$$

1.4. Spectre d'absorption des molécules diatomiques

Les molécules diatomiques sont constituées de deux atomes identiques (molécules homonucléaires) ou différents (molécules hétéronucléaires), de masse M_1 et M_2 . Les atomes sont séparés d'une distance r (voir la Figure 1.1) et interagissent par l'intermédiaire d'un potentiel $V(r)$. La structure de leur spectre d'absorption est relativement aisée à décrire, puisque ces molécules sont linéaires et ne possèdent qu'un seul mode de vibration. Les cas de la rotation et de la vibration pures seront d'abord traités (§1.4.1 et 1.4.2), puis leurs résultats seront combinés pour obtenir le spectre de vibration-rotation (§1.4.3).

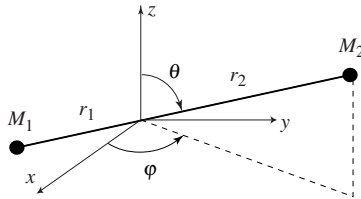


Fig. 1.1 Modèle d'une molécule diatomique.

¹ Ces molécules peuvent par contre être actives pour des transitions électroniques.

1.4.1. Spectre de rotation

a) Niveaux d'énergie

Le spectre de rotation pure est obtenu en considérant uniquement le mouvement rotationnel de la molécule autour de son centre de masse, sans vibration ($r = r_e = \text{constante}$). Le problème consiste à déterminer les énergies propres d'un rotateur rigide, en résolvant l'équation de Schrödinger

$$H_r \psi_r(\mathbf{r}) = E_r \psi_r(\mathbf{r}) , \quad (1.14)$$

avec l'hamiltonien de rotation

$$H_r = \frac{\mathbf{J}^2}{2\mu r_e^2} = \frac{\mathbf{J}^2}{2I} , \quad (1.15)$$

où \mathbf{J} est l'opérateur de moment cinétique, I est le moment d'inertie de la molécule et μ sa masse réduite

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} . \quad (1.16)$$

Les fonctions propres de ce problème sont bien connues [5] et sont constituées des harmoniques sphériques

$$\psi_r(\mathbf{r}) = Y_J^M(\theta, \varphi) . \quad (1.17)$$

L'énergie rotationnelle est alors donnée par

$$E_r = E_J = BhcJ(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots , \quad (1.18)$$

où B est la constante de rotation

$$B = \frac{\hbar}{4\pi cI} . \quad (1.19)$$

Les niveaux d'énergie sont indexés par le nombre quantique de moment cinétique J .

b) Règles de sélection

Selon le §1.3, une transition entre un état inférieur J' et un état supérieur J'' n'est possible que si un élément de matrice du moment dipolaire électrique est non nul. Selon les propriétés des harmoniques sphériques [5], les seuls éléments de matrice non nuls sont ceux pour lesquels

$$\Delta J = J'' - J' = \pm 1 . \quad (1.20)$$

Une transition ne peut donc avoir lieu qu'entre deux niveaux d'énergie consécutifs (voir la Figure 1.2). La fréquence des raies d'absorption (exprimée en cm^{-1}) est donnée par

$$\tilde{\nu}_r = \frac{E_{J''} - E_{J'}}{hc} = 2B(J' + 1) . \quad (1.21)$$

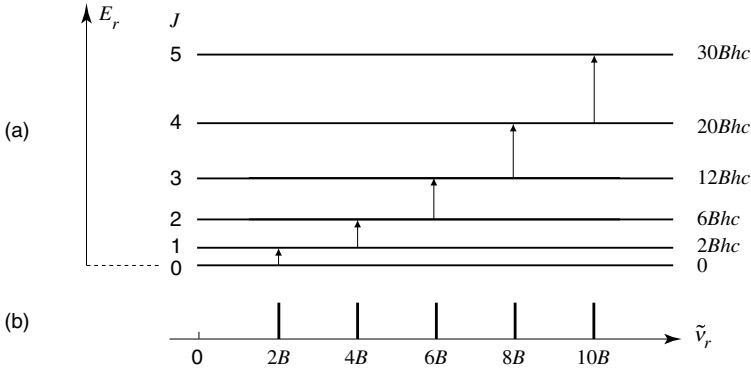


Fig. 1.2 (a) Diagramme des niveaux de rotation d'une molécule diatomique. (b) Spectre de rotation schématisé correspondant.

Moécule	$2B$ [cm^{-1}]	λ [mm]	Transition
H_2	121.61	0.08	<i>Int.</i>
HF	41.88	0.24	<i>Act.</i>
HCl	21.18	0.47	<i>Act.</i>
HBr	16.94	0.59	<i>Act.</i>
N_2	4.02	2.49	<i>Int.</i>
CO	3.86	2.59	<i>Act.</i>
O_2	2.88	3.47	<i>Int.</i>
S_2	0.60	16.66	<i>Int.</i>
Cl_2	0.48	20.84	<i>Int.</i>
I_2	0.074	135.1	<i>Int.</i>

Tableau 1.1 Fréquences fondamentales de rotation de quelques molécules diatomiques et longueurs d'onde correspondantes [3]. Les transitions actives (*Act.*) ou interdites (*Int.*) sont indiquées dans la dernière colonne.

Le spectre de rotation pure est constitué d'une série de raies équidistantes, séparées de $2B$. Les fréquences fondamentales de rotation de quelques molécules diatomiques sont indiquées dans le Tableau 1.1¹. On constate que le spectre de rotation pure se trouve dans l'infrarouge très lointain et dans les micro-ondes.

c) *Distribution des états de rotation*

Les niveaux rotationnels possèdent une dégénérescence $2J+1$, c'est-à-dire que chaque niveau de J donné se décompose en $2J+1$ sous-niveaux de même énergie, qui correspondent aux différentes valeurs du nombre quantique M (composante selon l'axe z du moment cinétique). Le nombre de molécules se trouvant dans un état rotationnel J est alors donné par le produit de la distribution de Maxwell-Boltzmann et de la dégénérescence

$$N_J = \frac{N}{Q_J} (2J+1) \exp \left[-\frac{BhcJ(J+1)}{kT} \right], \quad (1.22)$$

$$\text{où } Q_J = \sum_J (2J+1) \exp \left[-\frac{BhcJ(J+1)}{kT} \right]. \quad (1.23)$$

Q_J représente la fonction de partition rotationnelle. La distribution (1.22) présente un maximum en $J = J_{\max}$, qui dépend de la température (voir la Figure 1.3)

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{2Bhc}} - \frac{1}{2}. \quad (1.24)$$

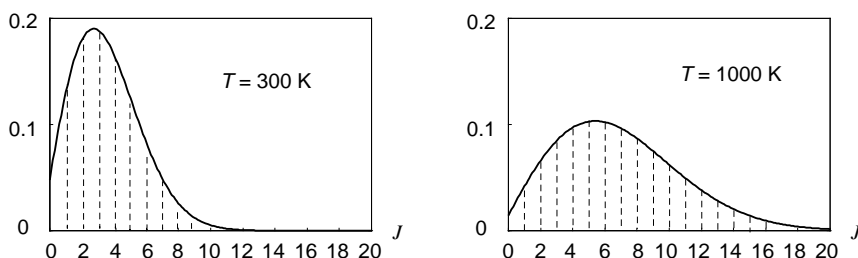


Fig. 1.3 Distribution des états de rotation pour $B = 10 \text{ cm}^{-1}$ à $T = 300 \text{ K}$ et $T = 1000 \text{ K}$.

¹ Les fréquences de rotation sont données indépendamment du fait qu'elles sont actives ou non. Dans les molécules homonucléaires, les transitions rotationnelles sont par exemple toujours inactives.

1.4.2. Spectre de vibration

a) Niveaux d'énergie

Le spectre de vibration pure est obtenu en considérant uniquement le mouvement vibrationnel des deux noyaux, en négligeant la rotation de la molécule. Le problème consiste à déterminer les énergies propres d'un système de deux masses M_1 et M_2 , séparées d'une distance r et interagissant par l'intermédiaire d'un potentiel central $V(r)$. L'allure de ce potentiel est représentée dans la Figure 1.4. Son minimum correspond à la position d'équilibre r_e des deux noyaux.

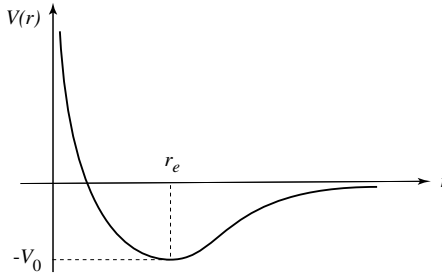


Fig. 1.4 Potentiel d'interaction entre les noyaux d'une molécule diatomique.

L'hamiltonien du système est donné par

$$H_v = \frac{p^2}{2\mu} + V(r) = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) , \quad (1.25)$$

et il faut résoudre l'équation de Schrödinger

$$H_v \psi_v(r) = E_v \psi_v(r) . \quad (1.26)$$

Un développement en série du potentiel $V(r)$ autour du point d'équilibre r_e donne

$$V(r) = -V_0 + f(r - r_e)^2 - g(r - r_e)^3 , \quad (1.27)$$

où $f = V''(r_e)/2$ et $g = V'''(r_e)/6$. En ne tenant compte que des deux premiers termes (développement harmonique), on retrouve l'hamiltonien d'un oscillateur harmonique, bien connu en mécanique quantique [5], dont les énergies propres sont données par

$$E_v = -V_0 + \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar c \tilde{\nu}_v , \quad v = 0, 1, 2, \dots , \quad (1.28)$$

où ν est le nombre quantique vibrationnel et $\tilde{\nu}_v$ la fréquence de la vibration, exprimée en cm^{-1}

$$\tilde{\nu}_v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{V''(r_e)}{\mu}} . \quad (1.29)$$

En tenant compte de l'anharmonicité du potentiel d'interaction, c'est-à-dire du terme d'ordre supérieur dans le développement de $V(r)$, il apparaît un terme correctif dans l'énergie vibrationnelle

$$E_v = -V_0 + \left(\nu + \frac{1}{2} \right) hc\tilde{\nu}_v - x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 hc\tilde{\nu}_v , \quad (1.30)$$

où x_e est une constante positive et petite. Les niveaux d'énergie ne sont donc plus exactement équidistants comme pour l'oscillateur harmonique, mais leur espacement diminue lorsque l'énergie augmente (voir la Figure 1.5).

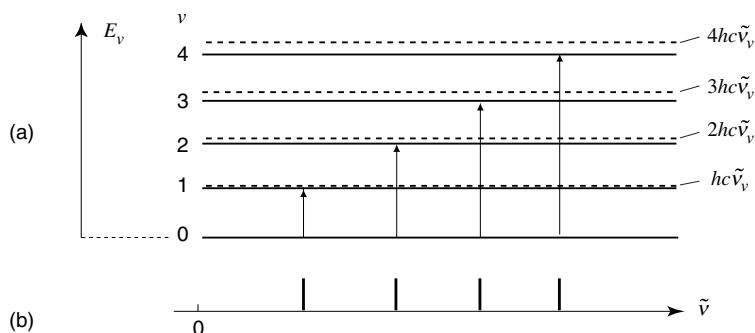


Fig. 1.5 (a) Diagramme des niveaux de vibration d'une molécule diatomique; les niveaux en traitillés correspondent à l'approximation harmonique, alors que les niveaux continus tiennent compte de l'anharmonicité. (b) Spectre de vibration schématisé correspondant.

b) Règles de sélection

Selon le §1.3, une transition entre un état inférieur ν' et un état supérieur ν'' n'est possible que si un élément de matrice du moment dipolaire électrique est non nul. Dans l'approximation harmonique, le seul élément de matrice non nul est $\Delta\nu = \nu'' - \nu' = \pm 1$ et le spectre de vibration n'est constitué que d'une seule raie d'absorption donnée par (1.29). Lorsque l'anharmonicité est prise en compte, des transitions supérieures sont également autorisées ($\Delta\nu = \pm 2, \pm 3, \dots$), mais leur intensité décroît très rapidement, car le terme anharmonique est généralement faible.

Le spectre de vibration est donc constitué d'une série de raies dont l'espacement diminue légèrement et dont l'intensité décroît rapidement (voir la Figure 1.6). La raie fondamentale ($\Delta v = 1$) correspond à la transition entre le niveau fondamental et le premier niveau excité. Les raies supérieures se trouvent approximativement aux multiples de la fréquence fondamentale; on parle alors de transitions harmoniques.

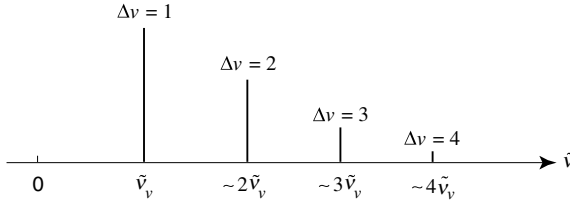


Fig. 1.6 Allure schématique du spectre de vibration d'une molécule diatomique.

Les fréquences fondamentales de vibration de quelques molécules diatomiques sont indiquées dans le Tableau 1.2¹. On constate qu'elles se situent dans l'infrarouge moyen, tandis que des transitions harmoniques peuvent apparaître jusque dans l'infrarouge proche.

Molécule	$\tilde{\nu}_v$ [cm^{-1}]	λ [μm]	Transition	$\tilde{\nu}_v/(2B)$
H ₂	4160.2	2.40	<i>Int.</i>	17
HF	3958.4	2.53	<i>Act.</i>	47
HCl	2885.9	3.47	<i>Act.</i>	68
HBr	2559.3	3.91	<i>Act.</i>	75
N ₂	2330.7	4.29	<i>Int.</i>	290
CO	2143.2	4.67	<i>Act.</i>	277
O ₂	1556.4	6.43	<i>Int.</i>	270
S ₂	721.6	13.86	<i>Int.</i>	600
Cl ₂	556.9	17.96	<i>Int.</i>	580
I ₂	213.2	46.9	<i>Int.</i>	1440

Tableau 1.2 Fréquences fondamentales de vibration de quelques molécules diatomiques et longueurs d'onde correspondantes [3]. Les transitions actives (*Act.*) ou interdites (*Int.*) sont indiquées. La dernière colonne représente le rapport entre les fréquences fondamentales de vibration et de rotation.

¹ Les fréquences de vibration sont données indépendamment du fait qu'elles sont actives ou non. Dans les molécules homonucléaires, les transitions vibrationnelles sont par exemple toujours inactives.

c) Distribution des états de vibration

Le nombre de molécules se trouvant dans un niveau de vibration ν est donné simplement par la distribution de Maxwell-Boltzmann, puisque les niveaux vibrationnels sont non-dégénérés

$$N_\nu = \frac{N}{Q_\nu} \exp\left[-\frac{hc\tilde{\nu}_\nu}{kT}\right], \text{ où } Q_\nu = \sum_\nu \exp\left[-\frac{hc\tilde{\nu}_\nu}{kT}\right]. \quad (1.31)$$

Q_ν représente la fonction de partition vibrationnelle.

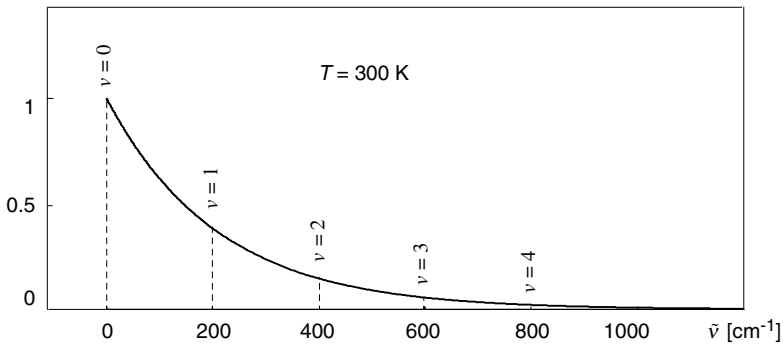


Fig. 1.7 Distribution des états de vibration. La courbe représente la distribution de Boltzmann pour $T = 300$ K; les lignes traitillées correspondent aux niveaux vibrationnels pour $\tilde{\nu}_\nu = 200$ cm^{-1} .

D'après la Figure 1.7, on constate qu'à température ambiante et pour des fréquences fondamentales de vibration supérieures à 1000 cm^{-1} (ce qui est généralement le cas d'après le Tableau 1.2), la fraction de molécules excitées dans les niveaux supérieurs est inférieure à 1%.

1.4.3. Spectre de vibration-rotation

a) Niveaux d'énergie

Lorsque l'on tient compte de tous les degrés de libertés de la molécule (vibration des noyaux autour de leur position d'équilibre et rotation du système autour de son centre de masse), l'hamiltonien s'écrit en coordonnées sphériques

$$H_{vr} = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\mathbf{J}^2}{2\mu r^2} + V(r). \quad (1.32)$$

En séparant les variables radiale et angulaires, les états propres se mettent sous la forme

$$\psi_{v,J,M}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{r} u_{v,J}(r) Y_J^M(\theta, \varphi) , \quad (1.33)$$

où les harmoniques sphériques $Y_J^M(\theta, \varphi)$ sont des états propres de la partie angulaire, tandis que la fonction $u_{v,J}(r)$ est solution de l'équation radiale

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] u_{v,J}(r) = E_{v,J} u_{v,J}(r) . \quad (1.34)$$

On introduit un potentiel effectif

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} , \quad (1.35)$$

où le second terme représente le potentiel centrifuge ressenti par la molécule. Comme l'énergie rotationnelle est généralement beaucoup plus faible que l'énergie vibrationnelle ($2B \ll \tilde{V}_v$), on peut approximer r par r_e dans le potentiel centrifuge et développer $V(r)$ autour de r_e

$$V_{\text{eff}}(r) = -V_0 + f(r - r_e)^2 - g(r - r_e)^3 + 2BhcJ(J+1) . \quad (1.36)$$

L'équation radiale

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + f(r - r_e)^2 - g(r - r_e)^3 \right] u_{v,J}(r) = \left[E_{v,J} + V_0 - BhcJ(J+1) \right] u_{v,J}(r) , \quad (1.37)$$

correspond alors à l'équation aux valeurs propres d'un oscillateur anharmonique à une dimension, dont les énergies propres sont données par

$$E_{v,J} = -V_0 + \left(v + \frac{1}{2} \right) hc\tilde{V}_v - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 hc\tilde{V}_v + BhcJ(J+1) . \quad (1.38)$$

En première approximation, l'énergie du système est donc simplement la somme des énergies de vibration (1.30) et de rotation (1.18) obtenues précédemment

$$E_{v,J} = E_v + E_r . \quad (1.39)$$

b) *Evaluation de quelques corrections*

Un modèle plus rigoureux fait apparaître différents termes correctifs dans l'expression (1.38) de l'énergie de vibration-rotation, qui sont cependant faibles par rapport aux termes principaux:

- *Distorsion centrifuge de la molécule*: lorsque la molécule tourne, la distance entre les deux noyaux augmente. En terme classique, on peut dire que la force centrifuge tend à écarter les deux noyaux. Cette augmentation de leur distance moyenne provoque une augmentation du moment d'inertie I et par conséquent une diminution de l'énergie de rotation. Ce terme correctif croît beaucoup plus vite avec J que l'énergie de rotation et s'exprime sous la forme

$$-Dhc[J(J+1)]^2. \quad (1.40)$$

Le paramètre D , qui est positif et faible par rapport à B , dépend du niveau vibrationnel et on le note par conséquent D_v .

- *Couplage de vibration-rotation*: la constante de rotation B est proportionnelle à $1/r^2$. La vibration de la molécule provoque une variation de la distance r et par conséquent de B , qui devient dépendante du niveau vibrationnel v . On tient compte de ce couplage entre les mouvements de vibration et de rotation en introduisant une constante de rotation effective B_v à la place de B

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2), \quad (1.41)$$

où α_e est généralement positif et B_e correspond à la valeur de B pour la position d'équilibre des noyaux ($r = r_e$).

En tenant compte de ces corrections, l'énergie de la molécule s'écrit finalement

$$E_{v,J} = -V_0 + (v + 1/2)hc\tilde{\nu}_v - x_e(v + 1/2)^2 hc\tilde{\nu}_v + B_v hcJ(J + 1) - D_v hc[J(J + 1)]^2. \quad (1.42)$$

c) *Règles de sélection*

Comme précédemment, la probabilité de transition entre un état inférieur $|v', J', M'\rangle$ et un état supérieur $|v'', J'', M''\rangle$ est donnée par les éléments de matrice du moment dipolaire électrique $\langle v', J', M' | \mathbf{D} | v'', J'', M'' \rangle$. Les transitions autorisées correspondent à

$$\begin{cases} \Delta v = v'' - v' = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ \Delta J = J'' - J' = \pm 1 \end{cases}. \quad (1.43)$$

L'ensemble des transitions pour lesquelles $\Delta\nu = 0$ constitue le spectre de rotation pure (voir le §1.4.1). Les autres ($\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \dots$) constituent le spectre de vibration-rotation. Les niveaux de rotation forment une structure fine autour de chaque état vibrationnel (voir la Figure 1.8). Une bande de vibration-rotation est ainsi constituée de deux séries de raies, situées de part et d'autre de la fréquence de vibration pure $\tilde{\nu}_v$ qui est absente du spectre. Ces deux séries sont appelées branche *P* (pour $\Delta J = -1$) et branche *R* (pour $\Delta J = +1$). Les fréquences des raies des branches *P* et *R* sont données par les expressions suivantes

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_P &= \tilde{\nu}_v - (B'' + B')J + (B'' - B')J^2, \quad J = 1, 2, \dots \\ \tilde{\nu}_R &= \tilde{\nu}_v + 2B'' + (3B'' - B')J + (B'' - B')J^2, \quad J = 0, 1, 2, \dots\end{aligned}\quad (1.44)$$

A cause du couplage de vibration-rotation, les constantes B'_v et B''_v sont légèrement différentes. En général, on a $B''_v < B'_v$, ce qui a pour conséquence que les raies sont plus resserrées dans la branche *R* que dans la branche *P* (voir la Figure 1.8(b₁)).

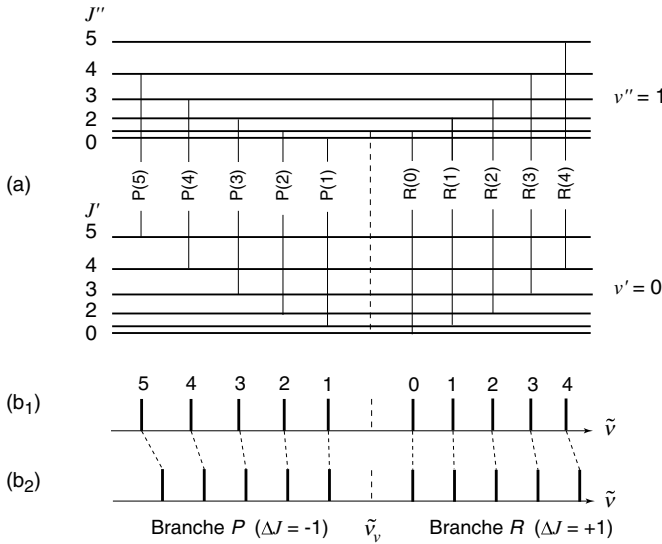


Fig. 1.8 (a) Diagramme des niveaux de vibration-rotation d'une molécule diatomique. (b) Structure fine schématisée du spectre de vibration-rotation avec (b₁) et sans (b₂) couplage de vibration-rotation.

d) Intensité des raies de vibration-rotation

Comme précédemment, le nombre de molécules se trouvant dans un niveau de vibration ν est donné par la distribution de Boltzmann (1.31), alors que pour un état rotationnel J , il est donné par la distribution (1.22), qui tient compte de la dégénérescence des niveaux de rotation. L'intensité I_{abs} d'une transition entre deux états $|\nu', J', M'\rangle$ et $|\nu'', J'', M''\rangle$ est proportionnelle à la différence de population entre les niveaux. Comme les états vibrationnels excités sont quasiment vides à température ambiante (voir la Figure 1.7), l'intensité de la raie est essentiellement déterminée par la distribution des niveaux de rotation dans l'état vibrationnel inférieur

$$I_{abs} = \frac{C_{abs}\tilde{V}}{Q_J}(J' + J'' + 1) \exp\left[-\frac{B_J \cdot hcJ'(J' + 1)}{kT}\right], \quad (1.45)$$

où C_{abs} est une constante dépendant de l'amplitude de la variation du moment dipolaire électrique et du nombre de molécules dans l'état vibrationnel inférieur (voir aussi le §1.6.1). La Figure 1.9 représente la distribution d'intensité d'une bande de vibration-rotation. Lorsque la température augmente, la bande s'étend à des valeurs de J plus élevées, mais son intensité totale reste constante (pour autant que la température ne devienne pas trop élevée, auquel cas le nombre de molécules dans l'état vibrationnel inférieur se réduit).

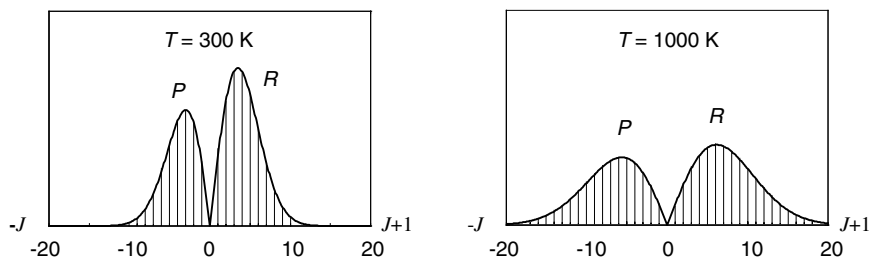


Fig. 1.9 Distribution d'intensité du spectre de vibration-rotation pour $B = 10 \text{ cm}^{-1}$.

1.5. Spectre d'absorption des molécules polyatomiques

Les molécules polyatomiques sont constituées de plus de deux atomes. La description quantique de leur mouvement de rotation et de vibration est beaucoup plus complexe que pour les molécules diatomiques. En effet, elles sont caractérisées

dans le cas le plus général par trois moments d'inertie différents (contre un seul pour les molécules diatomiques) et possèdent plusieurs degrés de libertés de vibration (contre un seul également pour les molécules diatomiques).

De façon analogue à ce qui a été présenté au §1.4 pour les molécules diatomiques, les différents mouvements d'une molécule polyatomique peuvent être découplés et l'énergie totale approximée par la somme d'énergies rotationnelle, vibrationnelle et électronique. Cependant, cette approximation est beaucoup moins précise que pour les molécules diatomiques, car il arrive fréquemment que les trois énergies soient du même ordre de grandeur [4]. L'interaction mutuelle des trois mouvements est donc beaucoup plus importante que dans les molécules diatomiques.

Les règles de sélection indiquant les transitions autorisées ne s'expriment pas de manière aussi simple que pour les molécules diatomiques. Elles dépendent des propriétés de symétrie de la molécule, tant au niveau de la rotation que des vibrations et peuvent être décrites à partir de la théorie des groupes [4].

1.5.1. Spectre de rotation

Le spectre de rotation pure d'une molécule polyatomique est obtenu en considérant uniquement le mouvement rotationnel de la molécule autour de son centre de masse, sans vibration (rotateur rigide). Le problème est beaucoup plus complexe que pour les molécules diatomiques, car le système est caractérisé par un ellipsoïde d'inertie, dont les axes correspondent aux trois moments d'inertie principaux de la molécule, I_A , I_B et I_C . A chacun d'entre eux est associé une constante de rotation $A = \hbar/(4\pi I_A c)$, $B = \hbar/(4\pi I_B c)$ et $C = \hbar/(4\pi I_C c)$, dont les valeurs sont indiquées dans le Tableau 1.3 pour quelques molécules.

Molécule	A [cm^{-1}]	B [cm^{-1}]	C [cm^{-1}]	σ
CO ₂	-	0.39	-	2
H ₂ O	27.88	14.52	9.28	2
NH ₃	-	9.94	6.23	3
CH ₄	-	5.24	-	12

Tableau 1.3 Constantes de rotation A , B et C de quelques molécules polyatomiques [4]. La dernière colonne représente le facteur de symétrie σ pour la fonction de partition rotationnelle (voir le §1.6.1(b)).

On distingue quatre types de molécules selon leur symétrie, qui donnent lieu à des spectres de rotation très différents:

- *Rotateur asymétrique*: les trois moments d'inertie principaux sont différents.
- *Rotateur symétrique*: deux des moments d'inertie principaux sont égaux.
- *Rotateur sphérique*: les trois moments d'inertie principaux sont égaux; l'ellipsoïde d'inertie est alors une sphère.
- *Molécule linéaire*: c'est un cas particulier du rotateur symétrique, dans lequel un des moments d'inertie principaux est nul ou très petit, alors que les deux autres sont égaux ($A = \infty$, $B = C$).

Pour certains types de molécules (molécules linéaires, rotateurs sphériques et rotateurs symétriques sous certaines conditions), le spectre de rotation pure est semblable à celui des molécules diatomiques. Dans d'autres cas (rotateur asymétrique), il est complètement différent et ne présente aucune structure régulière.

a) Molécules linéaires

Les molécules polyatomiques linéaires (HCN, CO₂, N₂O, C₂H₂) peuvent être traitées de la même façon que les molécules diatomiques, comme un rotateur rigide ou non-rigide. Les niveaux d'énergie sont identiques à ceux des molécules diatomiques

$$E_r = BhcJ(J+1) - Dhc[J(J+1)]^2. \quad (1.46)$$

Les états rotationnels satisfont des règles de symétrie liées aux éléments de symétrie de la molécule. Un état rotationnel est dit *positif* (+) si sa fonction d'onde reste identique lors d'une réflexion à l'origine et *négatif* (-) si elle change de signe. Les niveaux de rotation pairs sont positifs, alors que les niveaux impairs sont négatifs. Pour les molécules possédant un centre de symétrie (CO₂ par exemple), les fonctions d'onde présentent encore la propriété *symétrique* (s) ou *antisymétrique* (a), selon qu'elles restent identiques ou qu'elles changent de signe lors d'une permutation des noyaux. Les états positifs sont symétriques et les états négatifs sont antisymétriques ou vice-versa, selon la symétrie de l'état électronique. Les règles de sélection sont semblables à celles des molécules diatomiques

$$\Delta J = \pm 1, \quad (1.47)$$

$$+ \leftrightarrow -; + \not\leftrightarrow +; - \not\leftrightarrow -. \quad (1.48)$$

Pour les molécules possédant un centre de symétrie, il y a encore la règle

$$s \leftrightarrow s ; a \leftrightarrow a ; s \not\leftrightarrow a . \quad (1.49)$$

Les règles de sélection (1.48) et (1.49) sont obtenues en calculant les éléments de matrice du moment dipolaire

$$R_J = \int \psi_{J'}^* D(r) \psi_{J'} . \quad (1.50)$$

En effet, les composantes du moment dipolaire changent de signe lors d'une réflexion à l'origine. Si les deux états $\psi_{J'}$ et $\psi_{J'}$ ont la même parité, l'intégrale (1.50) change également de signe lors de cette opération. Comme une intégrale est indépendante de toute transformation de coordonnées, elle ne peut être que nulle, ce qui implique que la transition est interdite. Par contre, une transition entre deux états de parité opposée mène à une intégrale indépendante d'une réflexion à l'origine, qui peut être non nulle. Ainsi une transition entre deux états de parité opposée est possible. Un raisonnement similaire mène à la condition (1.49).

Les conditions (1.48) et (1.49) étant incompatibles, les molécules linéaires symétriques ne possèdent pas de transition rotationnelle active. Ceci vient du fait que leur moment dipolaire est nul.

Le spectre de rotation des molécules linéaires présente une allure semblable à celui des molécules diatomiques. Il est constitué des raies

$$\tilde{\nu}_r = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 . \quad (1.51)$$

Dans les molécules possédant un centre de symétrie, il peut y avoir une alternance de niveaux fortement et faiblement peuplés. Cette alternance est due au fait que les niveaux rotationnels pairs et impairs ont une dégénérescence différente due à l'influence des spins nucléaires [4]. Ceci n'a aucune influence sur le spectre de rotation pure, qui est de toute manière inexistant pour ces molécules, mais agit sur le spectre de vibration-rotation, qui est alors constitué d'une alternance de raies fortes et faibles. Dans le cas du CO_2 , les raies faibles sont même totalement absentes et seule une raie sur deux apparaît dans le spectre (les raies paires).

b) Rotateur symétrique

Les deux moments d'inertie égaux sont appelés I_B , alors que le troisième est noté I_A . On appelle axe moléculaire la direction de ce moment d'inertie. Le moment cinétique J de la molécule n'est pas perpendiculaire à cet axe, contrairement au cas

des molécules linéaires et il possède une composante \mathbf{K} selon cette direction. Toutes les molécules possédant un axe de rotation d'ordre supérieur à deux sont de type rotateur symétrique (NH_3 , C_2H_6 , PH_3 , SF_6). L'hamiltonien de rotation s'écrit dans ce cas

$$H_r = \frac{J_x^2}{2I_x} + \frac{J_y^2}{2I_y} + \frac{J_z^2}{2I_z} = \frac{\mathbf{J}^2 - \mathbf{K}^2}{2I_B} + \frac{\mathbf{K}^2}{2I_A}, \quad (1.52)$$

puisque $I_x = I_y = I_B$ et $I_z = I_A$. Les niveaux d'énergie sont alors donnés par

$$E_{J,K} = BhcJ(J+1) + (A-B)hcK^2. \quad (1.53)$$

Ils sont indexés par les deux nombres quantiques J et K

$$J = 0, 1, 2, \dots \quad \text{et} \quad K = 0, 1, \dots, J, \quad (1.54)$$

et présentent une dégénérescence d'ordre 2 en K (pour $K \neq 0$). Les règles de sélection s'écrivent

$$\Delta K = 0; \Delta J = 0, \pm 1, \quad (1.55)$$

$$+ \leftrightarrow -; + \not\leftrightarrow +; - \not\leftrightarrow -. \quad (1.56)$$

Des règles supplémentaires existent encore selon le groupe de symétrie auquel appartient la molécule. Mais dans tous les cas, seuls des niveaux de même K peuvent se combiner. Le spectre de rotation est ainsi constitué d'une série de raies équidistantes comme pour les molécules linéaires, puisque la dépendance en K disparaît

$$\tilde{\nu}_r = 2B(J+1). \quad (1.57)$$

Chacune de ces raies est en fait constituée de $(2J+1)$ sous-raies, correspondant aux différentes valeurs de K . Lorsque la non-rigidité de la molécule est prise en compte, des termes correctifs apparaissent dans l'expression de l'énergie $E_{J,K}$, ce qui a pour conséquence de lever en grande partie cette dégénérescence et de provoquer une légère séparation des sous-niveaux (voir la Figure 1.10)

$$\tilde{\nu}_r = 2B(J+1) - 2D_{KJ}K^2(J+1) - 4D_J(J+1)^3. \quad (1.58)$$

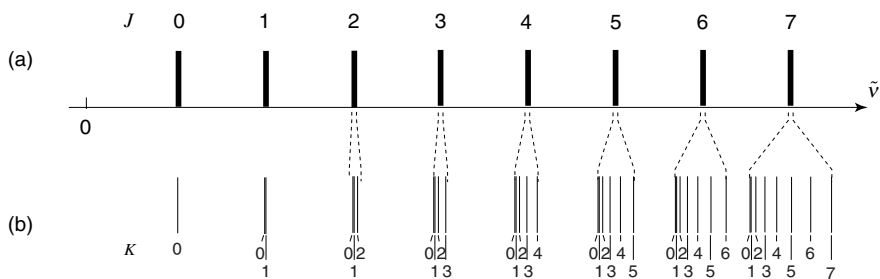


Fig. 1.10 Spectre de rotation d'une molécule de type rotateur symétrique. (a) Spectre schématique ne tenant pas compte des termes correctifs dus à la non-rigidité de la molécule. (b) Structure fine due aux termes correctifs.

c) Rotateur sphérique

Lorsqu'une molécule possède au moins deux axes de symétrie d'ordre trois (ou plus), l'ellipsoïde d'inertie se réduit à une sphère et les trois moments d'inertie principaux sont égaux ($A=B=C$). Les niveaux d'énergie sont obtenus à partir de ceux du rotateur symétrique en posant $A=B$

$$E_J = BhcJ(J+1) - Dhc[J(J+1)]^2. \quad (1.59)$$

Les niveaux d'énergie sont donc identiques à ceux des molécules linéaires. Les molécules qui sont des rotateurs sphériques à cause de leur symétrie (CH_4 , CCl_4) ont un moment dipolaire électrique nul et ne présentent par conséquent pas de spectre de rotation pure. Par contre, des molécules qui sont des rotateurs sphériques de façon accidentelle¹ présentent un spectre de rotation pure semblable à celui des molécules linéaires

$$\tilde{\nu}_r = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3. \quad (1.60)$$

d) Rotateur asymétrique

Lorsqu'une molécule ne présente pas d'axe de symétrie d'ordre supérieur à deux, ses trois moments d'inertie principaux sont généralement différents. C'est le cas pour de nombreuses molécules polyatomiques (H_2O , SO_2 , NO_2 , C_2H_4). Dans ce cas, les niveaux d'énergie ne peuvent pas être exprimés par une formule simple comme pour

¹ On parle de rotateur sphérique accidentel lorsque les trois moments d'inertie de la molécule sont égaux sans que ce soit lié à des questions de symétrie.

le rotateur symétrique. Leur structure est complètement irrégulière et très complexe. Il en est de même du spectre d'absorption.

1.5.2. Spectre de vibration

Les mouvements de vibration des molécules polyatomiques sont beaucoup plus difficiles à décrire que ceux des molécules diatomiques, à cause de leur grand nombre de degrés de liberté. En effet, une molécule composée de N atomes possède $3N$ degrés de liberté. Parmi ceux-ci, trois décrivent le mouvement du centre de masse de la molécule et trois autres les rotations de la molécule (deux pour les molécules linéaires). Il reste donc $3N-6$ degrés de liberté de vibration ($3N-5$ pour les molécules linéaires).

Le mouvement de vibration très complexe d'une molécule polyatomique peut cependant être décomposé en des mouvements relativement simples, dans lesquels tous les atomes sont animés d'un mouvement harmonique à la même fréquence. Ces mouvements sont appelés des *modes normaux de vibration*. Il y en a autant que le système a de degrés de liberté, soit $3N-6$ ($3N-5$ pour les molécules linéaires). Certains de ces modes peuvent être dégénérés, c'est-à-dire qu'il existe plusieurs modes normaux de fréquence identique. Les molécules possédant des axes de symétrie d'ordre supérieur à deux ont nécessairement des vibrations dégénérées.

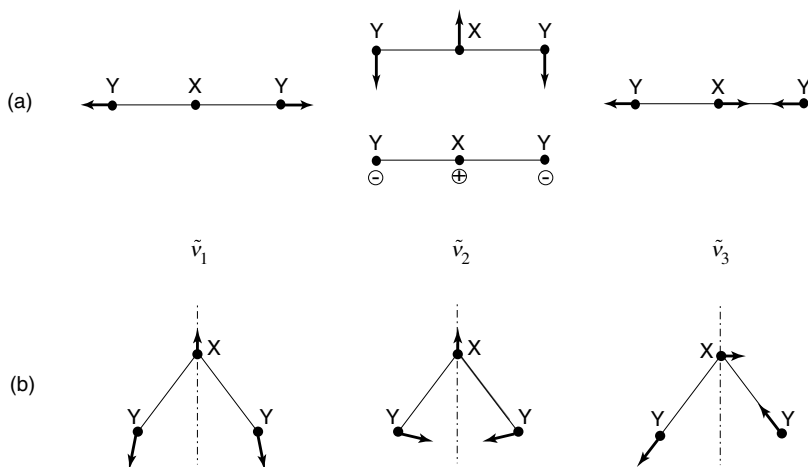


Fig. 1.11 Modes normaux de vibration d'une molécule XY_2 linéaire (a) et non linéaire (b). Le mode $\tilde{\nu}_2$ de la molécule linéaire présente une dégénérescence d'ordre deux.

N'importe quel mouvement de vibration de la molécule peut être décomposé en une somme de modes normaux. La Figure 1.11 représente les modes normaux de vibration d'une molécule XY_2 de type linéaire et non-linéaire. Le premier cas correspond par exemple au CO_2 et le second à la vapeur d'eau. Les fréquences normales de vibration de quelques molécules sont indiquées dans le Tableau 1.4. Ces fréquences ne sont pas nécessairement actives, puisque des règles de sélection existent comme pour les molécules diatomiques (voir le §b ci-après).

Molécule	$\tilde{\nu}_1$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}_2$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}_3$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}_4$ [cm ⁻¹]	λ_1 [μm]	λ_2 [μm]	λ_3 [μm]	λ_4 [μm]
CO ₂	1333	667	2349	-	7.50	14.99	4.26	-
H ₂ O	3657	1595	3756	-	2.73	6.27	2.66	-
NO ₂	1318	750	1618	-	7.59	13.33	6.18	-
NH ₃	3337	950	3444	1627	3.00	10.53	2.90	6.15
CH ₄	2917	1534	3019	1306	3.43	6.52	3.31	7.66

Tableau 1.4 Fréquence normales de vibration de quelques molécules polyatomiques [6] et longueurs d'onde correspondantes.

a) Niveaux d'énergie

Chaque mode normal peut être approximé par un oscillateur harmonique de fréquence $\tilde{\nu}_i$ et d'énergie

$$E_i = \left(v_i + \frac{1}{2} \right) hc \tilde{\nu}_i . \quad (1.61)$$

L'énergie vibrationnelle totale est la somme des énergies de tous les modes normaux, qui sont indépendants

$$E_v = \sum_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) hc \tilde{\nu}_i . \quad (1.62)$$

Les niveaux sont donc repérés par les différentes valeurs des v_i et sont notés ($v_1 v_2 v_3 \dots$). Le diagramme d'énergie est composé d'un grand nombre de séries de niveaux et il est donc beaucoup plus compliqué que pour les molécules diatomiques. La Figure 1.12 donne un exemple de ces niveaux d'énergie dans le cas d'une molécule triatomique.

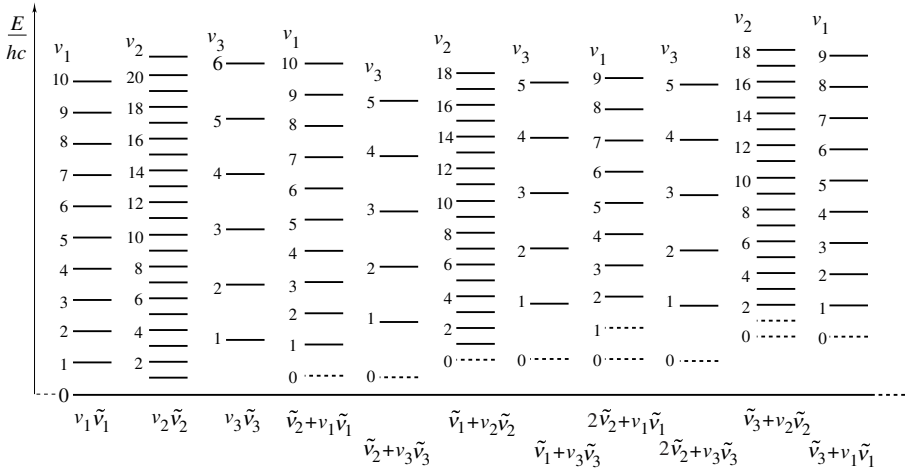


Fig. 1.12 Diagramme schématique des niveaux d'énergie d'une molécule triatomique. Certains niveaux apparaissant dans plusieurs séries sont indiqués en traitillés.

Lorsqu'une molécule possède une vibration dégénérée, il y a plusieurs fréquences propres identiques, par exemple $\tilde{\nu}_a = \tilde{\nu}_b$ pour une dégénérescence d'ordre deux. Les niveaux d'énergie sont également dégénérés, car plusieurs couples (v_a, v_b) représentent le même niveau. En posant $v_i = v_a + v_b$, la dégénérescence du niveau v_i est donnée par $(v_i + 1)$. Les différents états composant ce niveau peuvent être identifiés par un paramètre l_i , qui se comporte comme un moment cinétique dans la fonction d'onde (moment cinétique vibrationnel). Ce paramètre peut prendre les valeurs

$$l_i = v_i, v_i - 2, v_i - 4, \dots, 1 \text{ ou } 0 \text{ selon que } v_i \text{ est impair ou pair.} \quad (1.63)$$

b) Règles de sélection

Des transitions peuvent avoir lieu entre deux niveaux $(v'_1 v'_2 v'_3 \dots)$ et $(v''_1 v''_2 v''_3 \dots)$. Les fréquences qui peuvent être émises ou absorbées par la molécule sont donc les fréquences normales ou des combinaisons de ces fréquences. Comme précédemment, une transition est active si elle provoque une variation du moment dipolaire de la molécule. La probabilité de transition d'un état ψ_n à un état ψ_m est proportionnelle au carré des éléments de matrice du moment dipolaire

$$R_{nm} = \int \psi_n^* D(r) \psi_m. \quad (1.64)$$

Les règles de sélection ne peuvent cependant pas être décrites de manière simple comme pour les molécules diatomiques. Elles s'expriment plutôt en fonction des propriétés de symétrie des états ψ_n et ψ_m , qui dépendent des éléments de symétrie de la molécule. Pour qu'une transition soit active, il faut en effet qu'une des composantes au moins de l'intégrale (1.64) soit invariante lors de toutes les opérations de symétrie de la molécule. Ceci implique qu'au moins une des quantités $\psi_n^* D_i(\mathbf{r}) \psi_m$ doit être totalement symétrique, donc qu'une des composantes $D_i(\mathbf{r})$ du moment dipolaire doit appartenir au même type de symétrie que le produit $\psi_n^* \psi_m$ des deux fonctions d'onde. Dans les molécules asymétriques, toute vibration normale est liée à une variation du moment dipolaire et par conséquent toutes les transitions sont actives. Par contre, certaines transitions sont interdites dans les molécules possédant des éléments de symétrie.

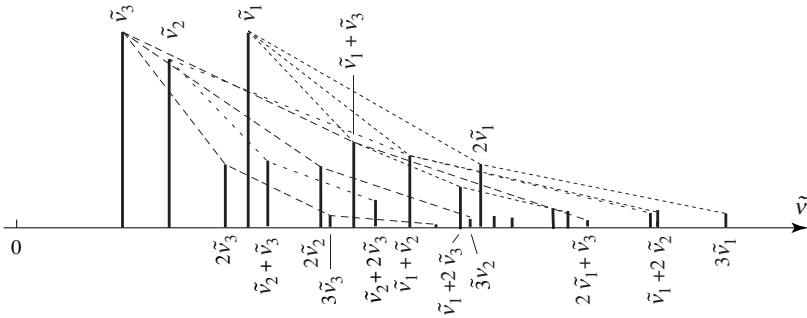


Fig. 1.13 Allure schématique du spectre de vibration d'une molécule triatomique.

Dans l'approximation harmonique, seules les fréquences fondamentales $\tilde{\nu}_i$ peuvent être actives. Par contre, lorsqu'on tient compte de l'anharmonicité du potentiel d'interaction, les fréquences harmoniques ($2\tilde{\nu}_i$, $3\tilde{\nu}_i$, ...) et des combinaisons de ces harmoniques ($\tilde{\nu}_i \pm \tilde{\nu}_k$, $2\tilde{\nu}_i \pm \tilde{\nu}_k$, ...) peuvent apparaître dans le spectre. Mais les raies correspondantes sont généralement beaucoup plus faibles que les fondamentales. Le spectre d'absorption est donc constitué de différentes séries de raies dont l'intensité décroît rapidement. La Figure 1.13 illustre schématiquement le cas d'une molécule triatomique. Les Figures 1.14 et 1.15 montrent les cas réels de la vapeur d'eau et du CO_2 . La molécule de H_2O n'ayant pas d'élément de symétrie d'ordre supérieur à deux, toutes ses transitions vibrationnelles sont autorisées. Le CO_2 est par contre une molécule linéaire et la vibration $\tilde{\nu}_2$ est inactive de même que toutes ses harmoniques.

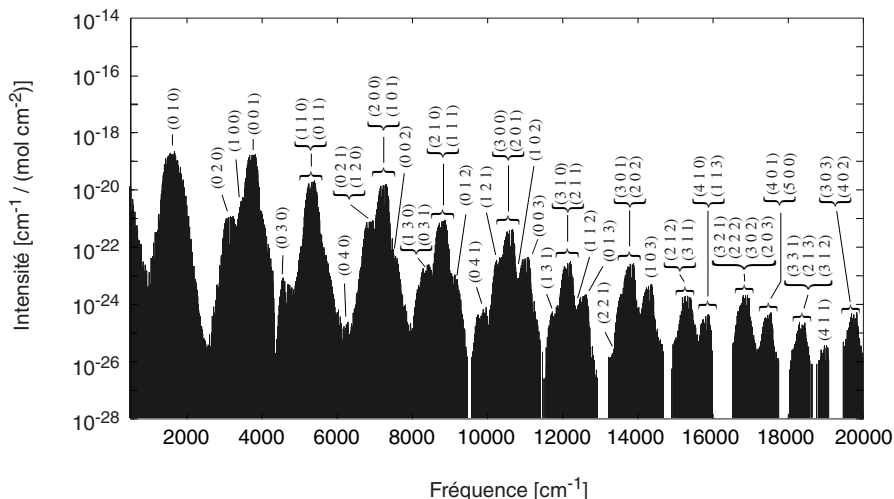


Fig. 1.14 Spectre de vibration de la molécule de H₂O [7]. Le niveau vibrationnel supérieur ($v_1' v_2' v_3'$) est indiqué pour chaque transition issue du niveau fondamental (0 0 0).

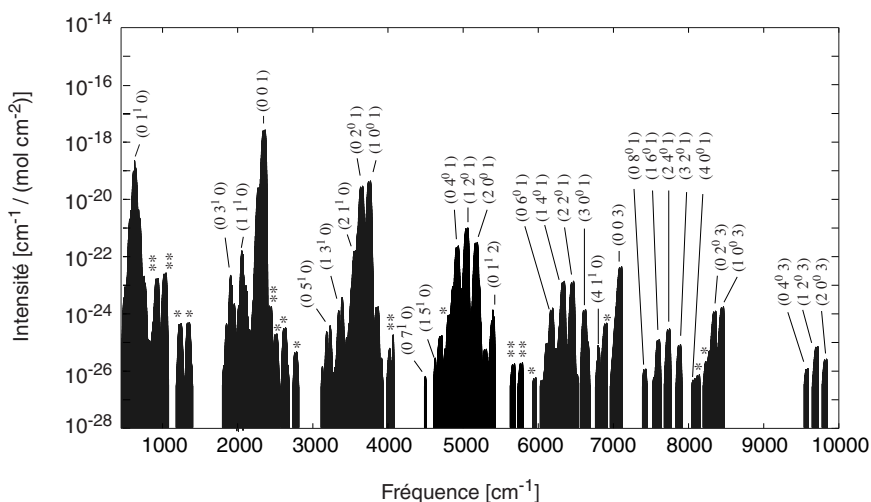


Fig. 1.15 Spectre de vibration de la molécule de CO₂ [7]. Le niveau vibrationnel supérieur ($v_1' v_2^1 v_3'$) est indiqué pour chaque transition issue du niveau fondamental (0 0 0). Les autres transitions sont issues de niveaux excités (bandes chaudes **) ou sont dues à des isotopes du $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ (*).

1.5.3. Spectre de vibration-rotation

a) Niveaux d'énergie

Lorsque l'on tient compte de tous les degrés de liberté de la molécule (vibration et rotation), l'énergie du système est donnée en première approximation par la somme des énergies de rotation et de vibration discutées précédemment. Comme pour les molécules diatomiques, il faut cependant introduire à la place des constantes de rotation A , B et C des constantes effectives $A_{[v]}$, $B_{[v]}$ et $C_{[v]}$ qui dépendent du niveau vibrationnel $[v] = (v_1 \ v_2 \ v_3 \ \dots)$, afin de tenir compte de l'interaction entre les mouvements de vibration et de rotation

$$A_{[v]} = A_e - \sum_i \alpha_i^A (v_i + d_i/2) , \quad (1.65.a)$$

$$B_{[v]} = B_e - \sum_i \alpha_i^B (v_i + d_i/2) , \quad (1.65.b)$$

$$C_{[v]} = C_e - \sum_i \alpha_i^C (v_i + d_i/2) , \quad (1.65.c)$$

où d_i représente la dégénérescence éventuelle de la vibration $\tilde{\nu}_i$.

b) Spectre

Comme pour les molécules diatomiques, chaque niveau vibrationnel est entouré d'une structure fine de rotation. Les règles de sélection sont semblables à celles obtenues dans les cas de la vibration et de la rotation pures. Il y a donc un spectre de vibration-rotation autour de chaque transition vibrationnelle active. Comme pour la rotation pure, ce spectre a une allure semblable à celui des molécules diatomiques dans certaines conditions. C'est le cas par exemple pour les molécules linéaires, ainsi que pour les molécules de type rotateur symétrique lorsque les différences $(A''_{[v]} - A'_{[v]})$ et $(B''_{[v]} - B'_{[v]})$ entre les constantes de rotation effectives des deux niveaux vibrationnels sont faibles. Par contre, lorsqu'elles sont importantes, le spectre prend une allure différente et il devient très difficile d'identifier les raies. Pour les molécules de type rotateur asymétrique, le spectre de vibration-rotation est compliqué et ne présente aucune régularité.

Dans certains cas, les transitions rotationnelles pour lesquelles $\Delta J = 0$ sont autorisées en plus de $\Delta J = \pm 1$, ce qui donne lieu à une branche supplémentaire (branche Q) entre les branches P et R . Les raies de la branche Q sont données par exemple dans le cas des molécules linéaires par

$$\tilde{\nu}_Q = \tilde{\nu}_i + (B''_{[v]} - B'_{[v]})J + (B''_{[v]} - B'_{[v]})J^2, \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (1.66)$$

Comme $(B''_{[v]} - B'_{[v]})$ est généralement très petit, l'espacement des raies dans la branche Q est beaucoup plus faible que dans les branches P et R (voir la Figure 1.16). La branche Q apparaît alors souvent à basse résolution comme une seule raie intense.

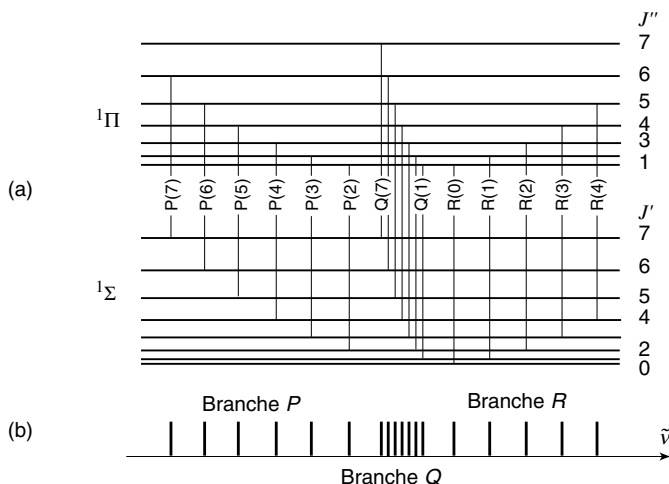


Fig. 1.16 Spectre de vibration-rotation d'une molécule polyatomique linéaire avec branches P , Q et R . (a) Diagramme des niveaux d'énergie et transitions possibles. (b) Spectre d'absorption schématisé.

1.6. Forme des raies d'absorption

1.6.1. Intensité des raies

L'intensité lumineuse transmise à travers un milieu gazeux absorbant de longueur L est donnée par la loi de Beer-Lambert

$$I(\tilde{\nu}) = I_0 e^{-a}, \quad (1.67)$$

où $a = \alpha(\tilde{\nu})L$ est l'absorbance du milieu. Le coefficient d'absorption $\alpha(\tilde{\nu})$ est lié à la section efficace d'absorption $\sigma(\tilde{\nu})$ des molécules constituant le milieu

$$\alpha(\tilde{\nu}) = N\sigma(\tilde{\nu}) = -\frac{1}{L} \ln \left[\frac{I(\tilde{\nu})}{I_0} \right], \quad (1.68)$$

où N représente la densité du gaz [mol/cm^3].

La section efficace peut être représentée par une fonction normalisée $g(\tilde{\nu})$, décrivant la forme de la raie d'absorption, et par l'intensité S de la raie, exprimée en $[\text{cm}^{-1}/(\text{mol cm}^{-2})]$

$$\sigma(\tilde{\nu}) = Sg(\tilde{\nu}) , \quad S = \int_0^{\infty} \sigma(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} . \quad (1.69)$$

La mesure du coefficient d'absorption donne accès à la densité du gaz absorbant

$$N = -\frac{1}{LSg(\tilde{\nu})} \text{Ln} \left[\frac{I(\tilde{\nu})}{I_0} \right] , \quad (1.70)$$

et par conséquent à sa concentration

$$C = \frac{N}{N_{\text{tot}}} . \quad (1.71)$$

La densité totale de molécules à une température T une pression P_t est donnée par

$$N_{\text{tot}} = N_L \frac{296}{T} P_t , \quad (1.72)$$

où $N_L = 2.479 \cdot 10^{19} [\text{mol cm}^{-3} \text{ atm}^{-1}]$ est le nombre de Loschmidt.

a) Variation de l'intensité d'une raie d'absorption avec la température

L'intensité d'une transition entre deux états ψ_n et ψ_m dépend du coefficient d'Einstein B_{nm} donné par (1.11) et de la différence de population $(N_n - N_m)$ entre les deux niveaux

$$S = \frac{1}{N} \frac{h\tilde{\nu}_{nm}}{c} B_{nm} (N_n - N_m) . \quad (1.73)$$

Lorsque la température varie, la différence de population est modifiée. L'intensité de la raie dépend par conséquent de la température. La différence de population entre les deux états est donnée par la distribution de Boltzmann

$$N_n - N_m = N_n \left(1 - \frac{N_m}{N_n} \right) = N_n \left[1 - \exp \left(-\frac{hc\tilde{\nu}_{nm}}{kT} \right) \right] . \quad (1.74)$$

La population de l'état inférieur est donnée par

$$N_n = \frac{Ng_n}{Q} \exp \left(-\frac{hcE_n}{kT} \right) , \quad \text{où} \quad Q = \sum_n g_n \exp \left(-\frac{hcE_n}{kT} \right) . \quad (1.75)$$

Q est la fonction de partition, E_n est l'énergie du niveau inférieur par rapport au niveau fondamental (exprimée en cm^{-1}) et g_n est la dégénérescence de l'état inférieur (généralement $2J_n + 1$). En tenant compte de (1.73), (1.74) et (1.75), on obtient pour l'intensité de la raie à la température T

$$S(T) = \frac{h\tilde{\nu}_{nm}}{c} B_{nm} \frac{g_n}{Q(T)} \exp\left(-\frac{hcE_n}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_{nm}}{kT}\right)\right]. \quad (1.76)$$

On peut exprimer $S(T)$ en fonction de l'intensité S_0 obtenue pour une température de référence T_0

$$S(T) = S_0 \frac{Q_0}{Q(T)} \frac{\left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_{nm}}{kT}\right)\right]}{\left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_{nm}}{kT_0}\right)\right]} \exp\left[-\frac{hcE_n}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]. \quad (1.77)$$

Généralement, l'intensité des raies d'absorption est tabulée pour $T_0 = 296 \text{ K}$ [7]. La formule (1.77) permet alors de déterminer l'intensité de la raie à la température T , pour autant que la fonction de partition Q soit connue (voir aussi la Figure 1.17).

b) Fonction de partition

La fonction de partition totale $Q(T)$ peut être approximée par le produit [4]

$$Q(T) = Q_n Q_v Q_J, \quad (1.78)$$

des fonctions de partition nucléaire (Q_n), vibrationnelle (Q_v) et rotationnelle (Q_J). Pour les transitions de vibration-rotation, seules les fonctions de partition vibrationnelle et rotationnelle entrent en ligne de compte

$$Q_v = \sum_v g_v \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right), \quad (1.79)$$

$$Q_J = \sum_J g_J \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right). \quad (1.80)$$

Dans l'approximation harmonique, la fonction de partition vibrationnelle est donnée par

$$Q_v = \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_1}{kT}\right)\right]^{-d_1} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_2}{kT}\right)\right]^{-d_2} \dots, \quad (1.81)$$

où d_i représente la dégénérescence du mode normal $\tilde{\nu}_i$. La fonction de partition rotationnelle dépend de la symétrie de la molécule. Pour les molécules linéaires, un développement asymptotique valable pour $kT \gg hcB$ donne

$$Q_r = \frac{1}{\sigma} \frac{kT}{hcB}, \quad (1.82)$$

où σ est un facteur de symétrie tenant compte des propriétés de symétrie de la molécule. Pour les molécules non-linéaires, le développement asymptotique donne

$$Q_r = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi}{ABC} \left(\frac{kT}{hc} \right)^3}. \quad (1.83)$$

Le facteur de symétrie σ est indiqué dans le Tableau 1.3 pour quelques molécules polyatomiques. La fonction de partition totale, donnée par (1.78), s'écrit pour les molécules linéaires

$$Q = \frac{1}{\sigma} \frac{kT}{hcB} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_1}{kT}\right) \right]^{-d_1} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_2}{kT}\right) \right]^{-d_2} \dots \quad (1.84)$$

Pour les molécules non-linéaires, elle est donnée par

$$Q = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi}{ABC} \left(\frac{kT}{hc} \right)^3} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_1}{kT}\right) \right]^{-d_1} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_2}{kT}\right) \right]^{-d_2} \dots \quad (1.85)$$

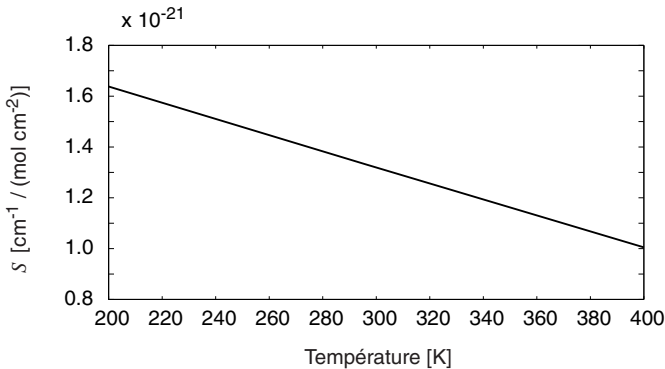


Fig. 1.17 Dépendance de l'intensité de la raie R16 de la transition $(0\ 0\ 0) \rightarrow (1\ 2^0\ 1)$ du CO_2 en fonction de la température. La courbe a été calculée à partir des paramètres des Tableaux 1.3 et 1.4.

La variation de l'intensité d'une raie d'absorption en fonction de la température peut être calculée à partir de (1.77), en tenant compte des expressions ci-dessus de la fonction de partition. La Figure 1.17 montre un exemple pour la raie R16 de la transition $(0\ 0\ 0) \rightarrow (1\ 2^0\ 1)$ du CO_2 , située à $\lambda = 2004\text{ nm}$.

1.6.2. Largeur de raie

Les raies d'absorption ont une largeur finie, provoquée principalement par trois phénomènes (largeur naturelle, élargissements Doppler et par collisions). La contribution de ces différents effets sur la largeur et la forme des raies d'absorption est discutée ci-dessous.

a) Largeur naturelle

La largeur naturelle des raies d'absorption est toujours présente. Son origine réside dans l'instabilité des niveaux d'énergie. A l'exception du niveau fondamental, tous les niveaux excités sont en effet caractérisés par un temps de vie $\tau = 1/A_{nm}$, où A_{nm} est le coefficient d'Einstein (1.13) pour l'émission spontanée. Ce temps de vie fini provoque un élargissement ΔE du niveau d'énergie, d'après le principe d'Heisenberg

$$\tau \Delta E \geq \hbar . \quad (1.86)$$

En combinant (1.13) et (1.86), ceci résulte en un élargissement de la transition

$$\Delta \tilde{\nu}_{nat} [\text{cm}^{-1}] = \frac{\Delta E}{hc} \geq \frac{32\pi^3 \tilde{\nu}^3}{3hc} |R_{nm}|^2 , \quad (1.87)$$

$$\text{ou } \Delta \nu_{nat} [\text{Hz}] \geq \frac{32\pi^3 \nu^3}{3hc^3} |R_{nm}|^2 . \quad (1.88)$$

L'élargissement naturel des raies varie en ν^3 . Il est donc beaucoup plus important pour des transitions électroniques (typiquement 30 MHz) que pour des transitions vibrationnelles (3-30 kHz) ou rotationnelles (10^{-4} - 10^{-5} Hz), car la fréquence est beaucoup plus élevée. La largeur naturelle est très faible pour les transition de vibration-rotation situées dans l'infrarouge et elle n'est concrètement jamais observée en pratique, car d'autres effets provoquent un élargissement beaucoup plus important. Toutes les molécules d'un milieu se comportant de la même façon vis-à-vis de l'élargissement naturel, celui-ci est homogène et la raie d'absorption a une forme lorentzienne.

b) Elargissement Doppler

Lorsqu'une molécule absorbe un photon, la fréquence d'absorption dépend de la vitesse de déplacement v_a de la molécule. Par effet Doppler, la fréquence d'absorption $\tilde{\nu}_a$ est décalée par rapport à celle d'une molécule immobile ($\tilde{\nu}_0$)

$$\tilde{\nu}_a = \tilde{\nu}_0 \left(1 \pm \frac{v_a}{c} \right). \quad (1.89)$$

A cause de l'agitation thermique, les molécules possèdent une vitesse totale donnée par une distribution de Maxwell. Elles ne se comportent donc pas toutes de la même façon et l'élargissement est de type inhomogène, caractérisé par une distribution gaussienne

$$g_D(\tilde{\nu}) = \sqrt{\frac{\text{Ln}2}{\pi}} \frac{1}{\Delta\tilde{\nu}_D} \exp \left[-\text{Ln}2 \frac{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2}{\Delta\tilde{\nu}_D^2} \right], \quad (1.90)$$

où $\Delta\tilde{\nu}_D$ est la demi-largeur à mi-hauteur

$$\Delta\tilde{\nu}_D [\text{cm}^{-1}] = \frac{\tilde{\nu}_0}{c} \sqrt{\frac{2RT \text{Ln}2}{M}}. \quad (1.91)$$

M représente la masse molaire [kg] et R la constante des gaz parfaits. La Figure 1.18 illustre la variation de l'élargissement Doppler à température ambiante en fonction de la masse moléculaire et pour différentes longueurs d'onde. Pour des molécules de masse moléculaire comprise entre 20 et 60, l'élargissement Doppler est typiquement de l'ordre de 100 à 300 MHz dans l'infrarouge proche (1.3-2.0 μm) et de 20 à 40 MHz à $\lambda = 10 \mu\text{m}$.

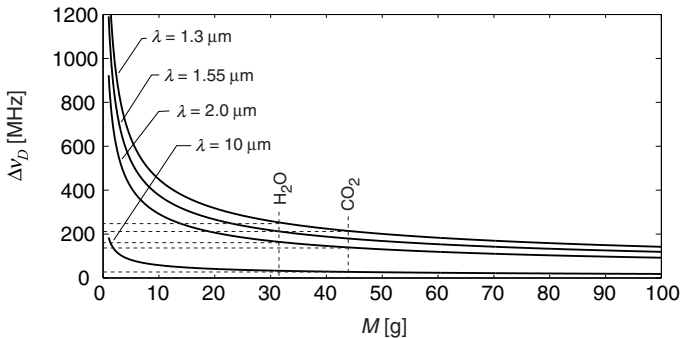


Fig. 1.18 Elargissement Doppler en fonction de la masse moléculaire à $T = 300 \text{ K}$ et pour différentes longueurs d'onde. Le cas des molécules de CO_2 et de H_2O est indiqué en traitillés.

c) Elargissement par collisions

Les collisions qui se produisent entre les molécules d'un gaz provoquent un échange d'énergie qui modifie la largeur des raies d'absorption. En effet, si τ_{coll} représente le temps moyen entre deux collisions et que chaque collision provoque une transition entre deux niveaux, l'élargissement de la transition découle du principe d'Heisenberg (1.86)

$$\Delta\nu_{coll} \geq \frac{1}{2\pi\tau_{coll}} . \quad (1.92)$$

Ce processus d'élargissement est homogène et produit une raie de forme lorentzienne

$$g_L(\tilde{\nu}) = \frac{\Delta\tilde{\nu}_L}{\pi} \left[\frac{1}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2 + \Delta\tilde{\nu}_L^2} \right] . \quad (1.93)$$

La largeur de raie $\Delta\tilde{\nu}_L$ (demi-largeur à mi-hauteur) croît proportionnellement avec la pression P_t du gaz par l'intermédiaire d'un facteur d'élargissement g . En effet, la probabilité de collision augmente avec la pression et par conséquent le libre parcours moyen des molécules diminue. Il y a également une faible dépendance de la largeur de raie avec la température, caractérisée par un coefficient n

$$\Delta\tilde{\nu}_L = g \left(\frac{296}{T} \right)^n P_t . \quad (1.94)$$

Le coefficient de température est typiquement de l'ordre de 0.5-0.8 [7], alors que le facteur d'élargissement g dépend de la transition considérée et de la composition du gaz. On distingue en particulier sa valeur g_{air} pour l'air et celle correspondant à l'élargissement par les molécules de la substance elle-même (g_s). La largeur d'une raie d'absorption est donnée à partir de ces deux paramètres en tenant compte de la pression partielle P_s de la substance

$$\Delta\tilde{\nu}_L = [g_s P_s + g_{air} (P_t - P_s)] \left(\frac{296}{T} \right)^n . \quad (1.95)$$

La Figure 1.19 représente l'élargissement par collisions d'une raie d'absorption du CO_2 en fonction de la pression totale. A pression atmosphérique, la largeur de raie est généralement de l'ordre de 2-3 GHz. Ceci provoque une diminution importante de la section efficace d'absorption des molécules, puisque le produit de la valeur

maximale de la section efficace (σ_{max}) et de la largeur de raie est constant pour une raie lorentzienne

$$\Delta \tilde{\nu}_L \sigma_{max} = \frac{S}{\pi} . \quad (1.96)$$

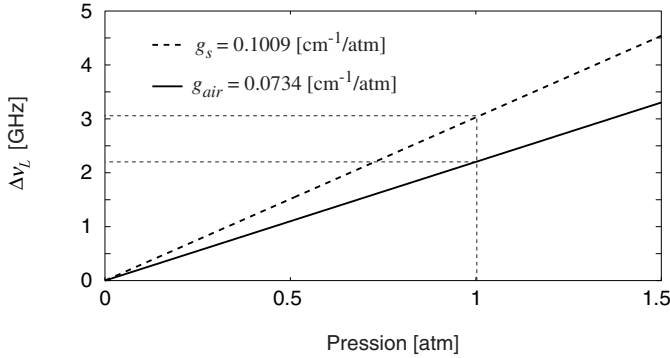


Fig. 1.19 Élargissement par collisions de la raie R16 de la transition $(0\ 0\ 0) \rightarrow (1\ 2^0\ 1)$ du CO_2 ($\lambda = 2004\text{ nm}$) en fonction de la pression. L'élargissement est différent selon qu'on considère du CO_2 pur (facteur d'élargissement g_s) ou dans de l'air (g_{air}).

d) Profil de Voigt

Les élargissements Doppler et par collisions sont des phénomènes indépendants. Ils sont généralement tous deux présents, de sorte que la forme des raies d'absorption est donnée par la distribution de Voigt, qui est une convolution des profils lorentzien et gaussien

$$g_V(\tilde{\nu}) = \int_0^\infty g_L(\tilde{\nu}') g_D(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}') d\tilde{\nu}' . \quad (1.97)$$

Une relation approximative lie la largeur $\Delta \tilde{\nu}_V$ (demi-largeur à mi-hauteur) du profil de Voigt à celles dues aux élargissements Doppler et par collisions

$$\Delta \tilde{\nu}_V = 0.5346 \Delta \tilde{\nu}_L + \left[0.2166 \Delta \tilde{\nu}_L^2 + \Delta \tilde{\nu}_D^2 \right]^{1/2} . \quad (1.98)$$

Dans des conditions de température et de pression standards ($T = 296\text{ K}$ et $P_t = 1\text{ atm}$), l'élargissement par collisions est environ un ordre de grandeur supérieur à l'élargissement Doppler (voir les Figures 1.18 et 1.19). Le profil de Voigt est alors

très bien approximé par une distribution lorentzienne, comme le montre la Figure 1.20.

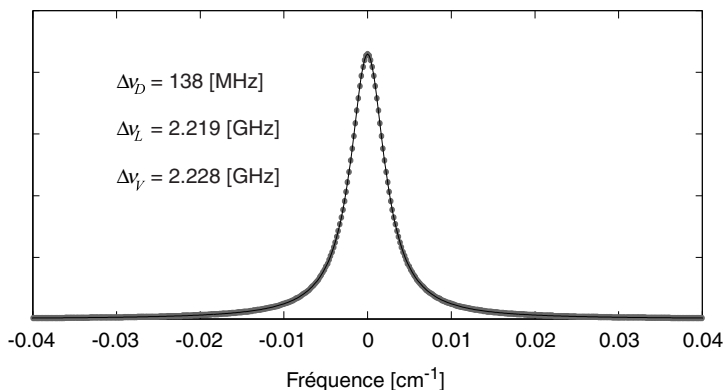


Fig. 1.20 Profil de Voigt à pression et température standards ($T = 296$ K et $P_t = 1$ atm), obtenu avec les paramètres de la raie R16 de la transition $(0\ 0\ 0) \rightarrow (1\ 2^0\ 1)$ du CO_2 . La distribution de Voigt est indiquée par des points et la courbe représente son approximation par une fonction lorentzienne.

1.7. Exemples de spectres d'absorption

Afin d'illustrer la description théorique des spectres d'absorption moléculaires donnée dans ce chapitre, les spectres de différentes substances sont présentés ci-dessous. Ils ont tous été mesurés expérimentalement à l'aide de lasers accordables dans l'infrarouge proche.

1.7.1. CO_2

Le CO_2 possède plusieurs bandes d'absorption dans le proche infrarouge, qui sont dues au fait que les fréquences de vibration $\tilde{\nu}_1$ et $2\tilde{\nu}_2$ sont proches (voir le Tableau 1.4). On trouve ainsi des bandes vibrationnelles entre 1530 nm et 1670 nm et d'autres autour de 2 μm . Elles sont dues d'une part aux transitions $3\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_3$ (1537.7 nm), $2\tilde{\nu}_1 + 2\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3$ (1575.3 nm), $\tilde{\nu}_1 + 4\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3$ (1605.7 nm) et $6\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3$ (1645.8 nm) et d'autre part aux transitions $2\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_3$ (1961.07 nm), $\tilde{\nu}_1 + 2\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3$ (2009.07 nm) et $4\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3$ (2060.5 nm). Ces différentes bandes sont représentées dans les Figures 1.21 et 1.22.

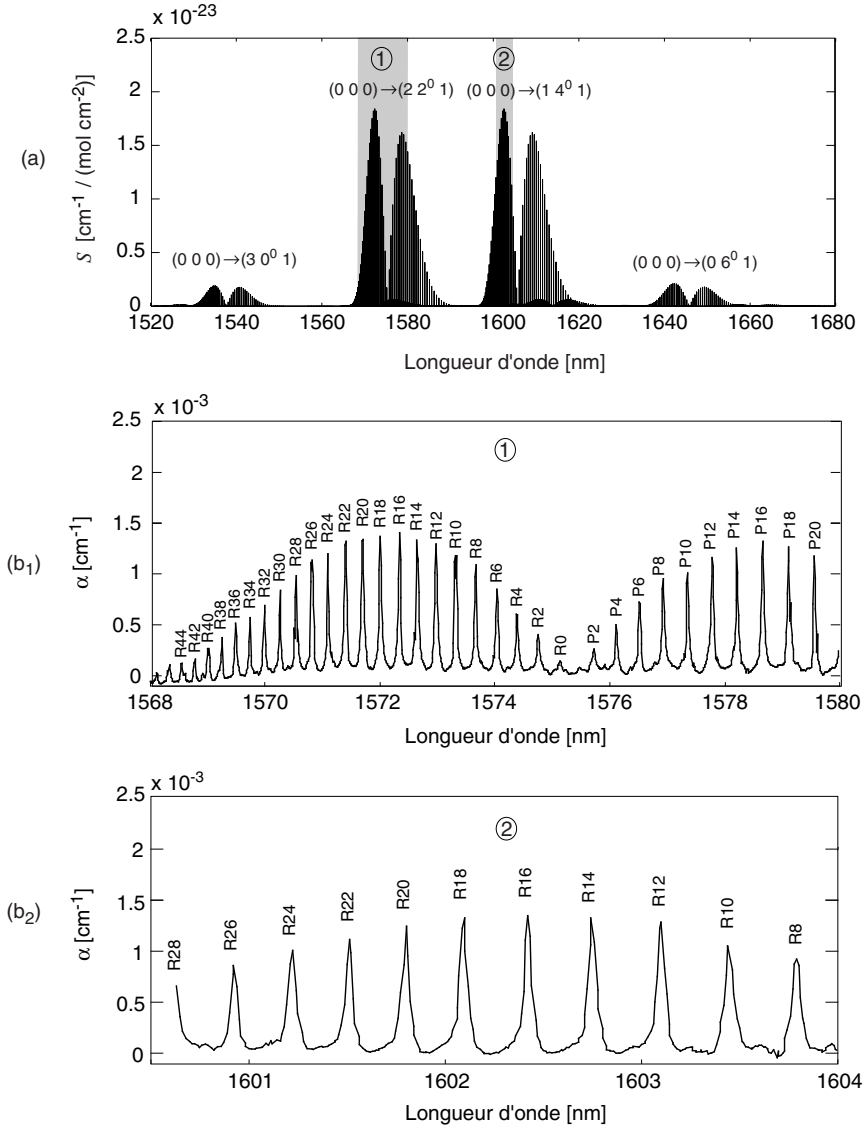


Fig. 1.21 (a) Spectre d'absorption du CO_2 entre 1520 nm et 1680 nm selon Hitran. (b) Mesures expérimentales de la structure fine de rotation de deux bandes vibrationnelles (b_1 : $2\tilde{\nu}_1 + 2\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3$; b_2 : $\tilde{\nu}_1 + 4\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3$) et identification des raies.

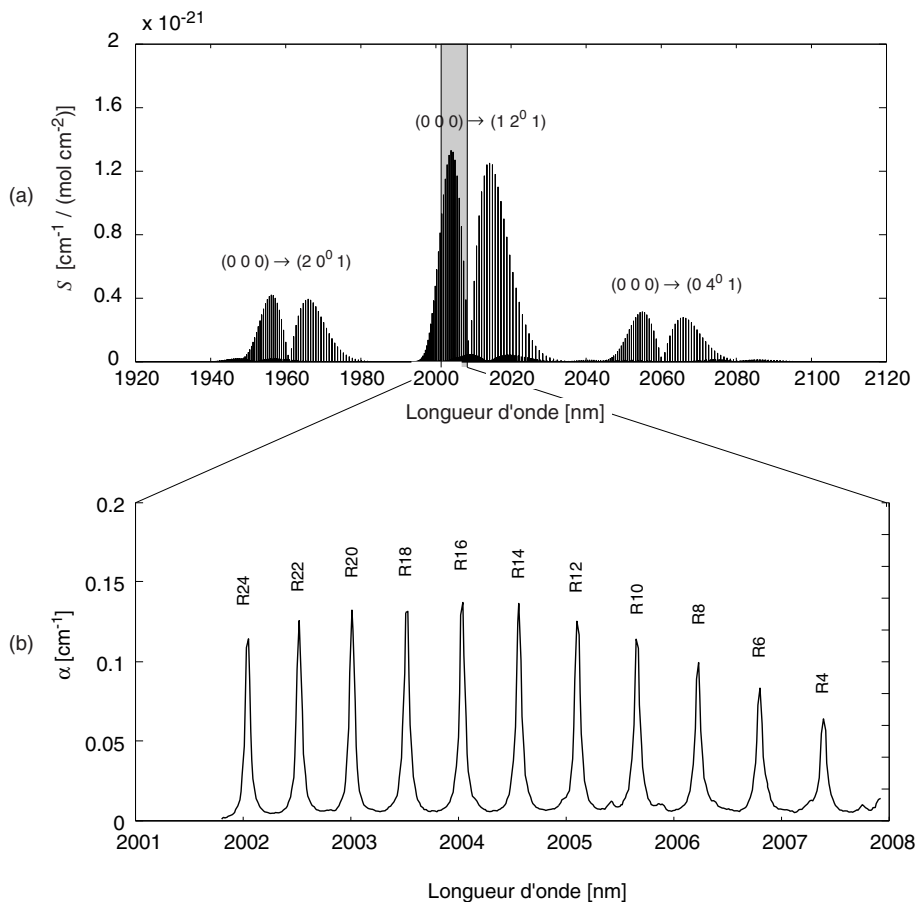


Fig. 1.22 (a) Spectre d'absorption du CO_2 selon Hitran. (b) Mesure expérimentale de la structure fine de la bande $(0\ 0\ 0) \rightarrow (1\ 2^0\ 1)$ et identification des raies.

Le CO_2 étant une molécule linéaire et symétrique, la structure fine de rotation est très simple puisqu'elle est composée de branches *P* et *R* très régulières (il n'y a pas de branche *Q* pour les transitions considérées ici). L'identification des raies est aisée. Il faut toutefois noter que seules les raies paires apparaissent dans le spectre, l'intensité des raies impaires étant nulle pour des raisons de symétrie liées au spin nucléaire (voir le §1.5.1(a)).

La bande d'absorption située à $2\ \mu\text{m}$ est environ 70 fois plus intense que celle à $1.57\ \mu\text{m}$, car il s'agit d'une bande de combinaison d'ordre moins élevé. Le gain en

sensibilité est encore plusieurs ordres de grandeur supérieur lorsque l'on passe à des transitions plus basses, comme le montre les valeurs du Tableau 1.5.

λ [μm]	Transition	S [$\text{cm}^{-1} / (\text{mol cm}^{-2})$]	Gain
1.432	$(0\ 0\ 0) \rightarrow (1\ 0^0\ 3)$	$6.01\ 10^{-23}$	3.3
1.572	$(0\ 0\ 0) \rightarrow (2\ 2^0\ 1)$	$1.84\ 10^{-23}$	1
1.603	$(0\ 0\ 0) \rightarrow (1\ 4^0\ 1)$	$1.84\ 10^{-23}$	1
1.956	$(0\ 0\ 0) \rightarrow (2\ 0^0\ 1)$	$4.20\ 10^{-22}$	23
2.004	$(0\ 0\ 0) \rightarrow (1\ 2^0\ 1)$	$1.32\ 10^{-21}$	72
2.055	$(0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 4^0\ 1)$	$3.14\ 10^{-22}$	17
2.683	$(0\ 0\ 0) \rightarrow (1\ 0^0\ 1)$	$5.84\ 10^{-20}$	3'100
2.758	$(0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 2^0\ 1)$	$3.85\ 10^{-20}$	2'100
4.235	$(0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 0^0\ 1)$	$3.52\ 10^{-18}$	191'000
14.978	$(0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 1^1\ 0)$	$2.98\ 10^{-19}$	16'000

Tableau 1.5 Intensité des différentes bandes d'absorption du CO_2 dans l'infrarouge. La dernière colonne indique le gain de sensibilité obtenu par rapport à la bande située à 1572 nm.

1.7.2. H_2O

Le H_2O est une molécule non-linéaire de type rotateur asymétrique. Son spectre est donc beaucoup plus complexe que celui du CO_2 , puisque la structure rotationnelle ne présente aucune régularité. La Figure 1.23 illustre un exemple dans la plage spectrale 1250-1550 nm, dans laquelle plusieurs bandes de vibration-rotation se recouvrent ($2\tilde{\nu}_3$, $\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_3$, $2\tilde{\nu}_1$, $\tilde{\nu}_1 + 2\tilde{\nu}_2$, $2\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3$).

La structure rotationnelle est de plus extrêmement étendue et toutes les vibrations sont actives (voir le §1.5.2(b)), ce qui fait que la vapeur d'eau absorbe dans une grande partie de l'infrarouge proche et moyen. Comme elle est présente en concentration importante dans l'atmosphère (de l'ordre de 1.2% pour une humidité relative de 50% à 20°C), elle constitue un des interférents majeurs pour la mesure de traces de gaz.

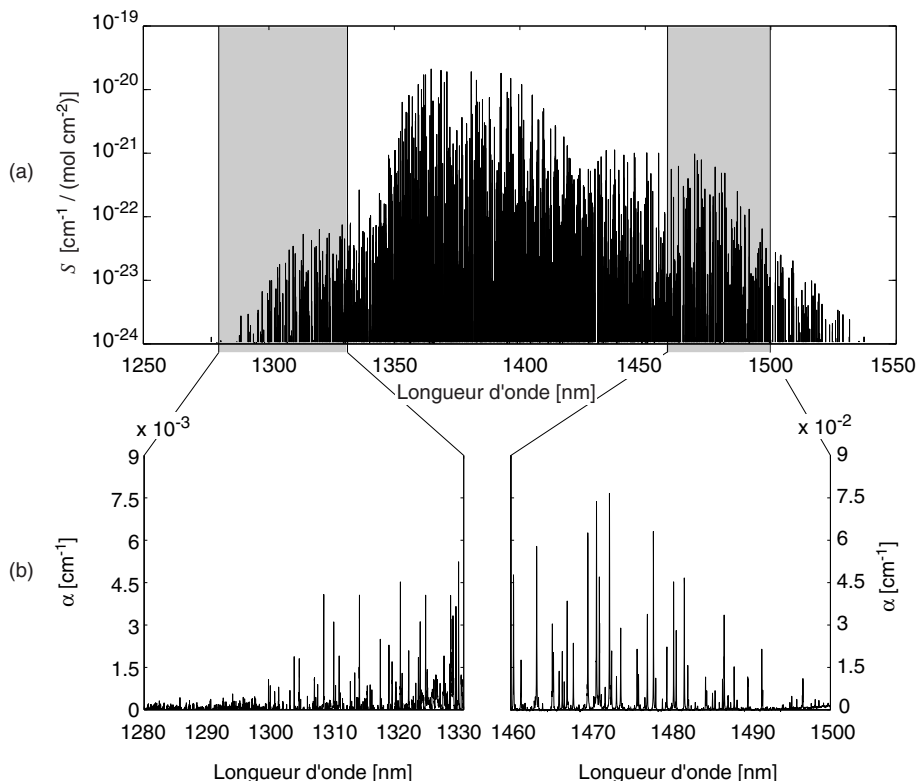


Fig. 1.23 (a) Spectre d'absorption du H₂O selon Hitran. (b) Mesure expérimentale de l'absorption de la vapeur d'eau vers 1.3 μm et 1.5 μm .

1.7.3. NH₃

Le NH₃ est une molécule pyramidale possédant un axe de symétrie d'ordre trois. Elle est donc de type rotateur symétrique (voir le §1.5.1(b)). Dans l'infrarouge proche, le NH₃ possède deux bandes d'absorption principales à 1.5 μm (transitions $\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_3$, $2\tilde{\nu}_3$, $\tilde{\nu}_3 + 2\tilde{\nu}_4$, $\tilde{\nu}_1 + 2\tilde{\nu}_4$, $2\tilde{\nu}_1$) et à 2.0 μm ($\tilde{\nu}_3 + \tilde{\nu}_4$, $\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_4$, $2\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3$, $2\tilde{\nu}_2 + 2\tilde{\nu}_4$). Il y a encore une bande plus faible à 1.65 μm (transition $\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3 + \tilde{\nu}_4$) [8], mais la position et l'intensité de ces raies sont mal connues à l'heure actuelle. La Figure 1.24 représente le spectre d'absorption du NH₃ entre 1.4 μm et 2.1 μm (sans la bande à 1.65 μm), ainsi que des mesures expérimentales à 1.5 μm et 2 μm .

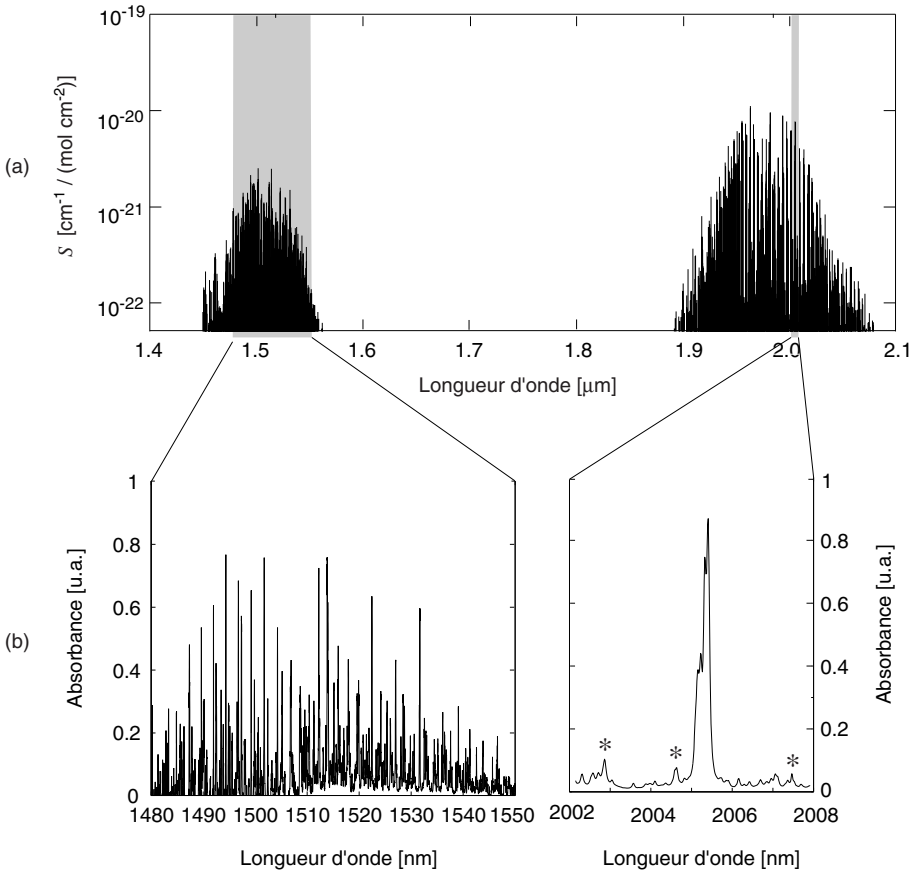


Fig. 1.24 (a) Spectre d'absorption du NH_3 dans l'infrarouge proche selon [7] et [8]. (b) Mesure expérimentale de l'absorption du NH_3 à 1.5 μm et 2.0 μm . Dans le spectre à $\lambda = 2 \mu\text{m}$, les raies indiquées par des astérisques (*) sont dues à des résidus de vapeur d'eau.

Références du chapitre 1

- [1] P.L. Meyer, M.W. Sigrist, "Atmospheric pollution monitoring using CO₂-laser photoacoustic spectroscopy and other techniques", *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 61, No. 7, pp 1779-1807, 1990
- [2] J.M. Hollas, *Modern spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester (1999)
- [3] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure I. Spectra of diatomic molecules*, Krieger, Malabar (1989)
- [4] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, Krieger, Malabar (1991)
- [5] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique quantique*, Hermann, Paris (1993)
- [6] S.V. Khristenko, A.I. Maslov, V.P. Shevelko, *Molecules and their spectroscopic properties*, Springer, Berlin (1998)
- [7] L.S. Rothman et al, "The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation): 1996 edition", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, Vol. 60, pp. 665-710, 1998
- [8] M. Webber, *Diode laser measurements of NH₃ and CO₂ for combustion and bioreactor applications*, PhD dissertation, Stanford University, 2001

Chapitre 2.

LASERS A SEMI-CONDUCTEUR POUR LA SPECTROSCOPIE DANS L'INFRAROUGE PROCHE

2.1. Introduction

La détection de traces de gaz requiert d'excellentes sensibilité et sélectivité. Une haute *sensibilité* est nécessaire pour atteindre des limites de détection inférieures au ppm (une particule par million). Une bonne *sélectivité* permet la mesure d'une substance en présence d'un grand nombre d'autres. La spectroscopie laser infrarouge permet de satisfaire ces deux contraintes et présente de ce fait un potentiel très intéressant pour la détection de traces de gaz. En effet, la plupart des substances d'intérêt présentent de fortes bandes d'absorption dans l'infrarouge, tandis que les constituants atmosphériques principaux (N_2 , O_2 , Ar) sont inactifs. Les bandes d'absorption infrarouges sont dues à des transitions de vibration-rotation, contrairement à celles situées dans l'ultraviolet qui sont provoquées par des transitions électroniques (voir le chapitre 1). C'est dans la plage spectrale 2.5-15 μm (infrarouge moyen) que se situent les bandes infrarouges les plus intenses, soit les transitions fondamentales. Divers types de sources lasers sont disponibles pour la spectroscopie dans l'infrarouge moyen, chacun présentant un certain nombre d'avantages et d'inconvénients:

- Les *lasers à gaz* (CO, CO₂) ont des puissances d'émission très élevées (plusieurs Watts), mais leur dimension est imposante et ils n'émettent qu'à un certain nombre de fréquences discrètes. Par exemple, le laser à CO₂ présente des raies d'émission espacées d'environ 2 cm⁻¹ dans la région 9-11 μm, alors que le laser à CO émet sur des raies séparées d'environ 4 cm⁻¹ entre 5 μm et 7 μm [1]. Bien que le nombre de raies d'émission de ces lasers puisse être augmenté par l'utilisation d'autres isotopes [2], leurs longueurs d'onde restent limitées. Par conséquent, seule une coïncidence fortuite entre une des fréquences d'émission discrètes du laser et une raie d'absorption de la substance à mesurer peut être utilisée en spectroscopie.
- Les *oscillateurs paramétriques optiques* (OPO) génèrent des radiations infrarouges par l'intermédiaire de matériaux optiques non linéaires. Leur émission couvre une large plage spectrale (0.5 – 12 μm), mais leur puissance est extrêmement faible [3]. De plus, le fonctionnement de ces sources dépend de plusieurs paramètres qui rendent leur application difficile pour la réalisation d'un capteur de traces de gaz.
- Les *lasers à semi-conducteur accordables* [4] émettent dans toute la plage spectrale située entre 3 et 30 μm grâce à l'utilisation de différents composants semi-conducteurs à base de sels de plomb (PbS, PbSe, PbTe). Ils sont accordables sur une large zone (plusieurs dizaines de cm⁻¹), ce qui permet d'atteindre les raies d'absorption les plus intenses d'une substance à mesurer. Ceci se traduit par des limites de détection situées dans les ppb (une particule sur 10⁹) pour diverses substances d'intérêt [5]. Ces lasers présentent cependant de faibles puissances d'émission (quelques centaines de μW) et sont fréquemment multimodes, ce qui limite fortement la sélectivité des systèmes basés sur ces lasers. De plus, ils ont l'inconvénient majeur de ne fonctionner qu'à température cryogénique, ce qui limite fortement leur usage dans les capteurs de gaz.
- Les *lasers à cascade quantique* (lasers QC) sont un nouveau type de lasers à semi-conducteur émettant dans l'infrarouge moyen. Fonctionnant selon un principe fondamentalement différent des diodes lasers conventionnelles [6], ils peuvent émettre dans toute la plage spectrale située entre 3.5 et 20 μm. Ils présentent un potentiel très attractif pour la spectroscopie laser, puisqu'ils possèdent à la fois de bonnes propriétés spectrales (émission monomode grâce à une structure DFB), une puissance d'émission raisonnable

(plusieurs mW de puissance moyenne) et que leur fréquence d'émission est accordable de façon continue. Ces lasers fonctionnent à température quasi-ambiante (refroidissement par élément Peltier), mais seulement en mode pulsé pour l'instant. Une description plus détaillée de ce type de lasers, ainsi que de leur utilisation en spectroscopie, sera donnée au chapitre 6.

En plus des inconvénients propres aux différents types de lasers présentés ci-dessus, la détection de la lumière est peu efficace dans l'infrarouge moyen, à cause de la faible sensibilité des photodétecteurs. Tout ceci rend la spectroscopie dans l'infrarouge moyen moins attractive qu'à première vue pour la détection de traces gaz. Par contre, des lasers et des détecteurs d'excellente qualité existent dans le proche infrarouge (1-2 μm). Ils sont issus de la technologie développée pour les télécommunications optiques et présentent les propriétés nécessaires pour les applications de détection de traces de gaz. Cependant, l'absorption dans cette plage spectrale est due à des transitions harmoniques ou à des bandes de combinaison, qui sont typiquement un à plusieurs ordres de grandeur plus faibles que les bandes fondamentales dans l'infrarouge moyen (voir le chapitre 1). Néanmoins, l'intensité de ces raies, alliée aux propriétés spectrales des diodes lasers, permet d'obtenir des sensibilités de détection de l'ordre du ppm ou même meilleures pour de nombreuses molécules d'intérêt [5]. Les principales propriétés des lasers à semi-conducteur dans l'infrarouge proche permettant d'atteindre ces performances sont d'une part leur excellente pureté spectrale (émission monomode) et leur accordabilité en longueur d'onde et d'autre part la possibilité de les moduler jusqu'à des fréquences élevées. La suite de ce chapitre décrit ces différentes propriétés et leur intérêt en spectroscopie laser. Une large place est consacrée à une description détaillée de la modulation des lasers à semi-conducteur, tant au niveau théorique qu'expérimental (§2.5).

2.2. Lasers à semi-conducteur

Les diodes lasers sont constituées d'une jonction entre deux matériaux semi-conducteurs, l'un dopé n , l'autre p . Des électrons et des trous sont injectés dans la jonction par le passage d'un courant électrique et ils se recombinent en émettant des photons. Afin de réduire le courant d'injection nécessaire pour obtenir une émission laser, une double hétérojonction est généralement utilisée (voir la Figure 2.1). La région où les porteurs de charge se recombinent (la zone active) est prise entre deux matériaux de gap d'énergie supérieur. Elle constitue la jonction pn , qui présente un

gap d'énergie plus faible. Grâce à cette structure, la recombinaison des porteurs de charge n'a lieu que dans la zone active.

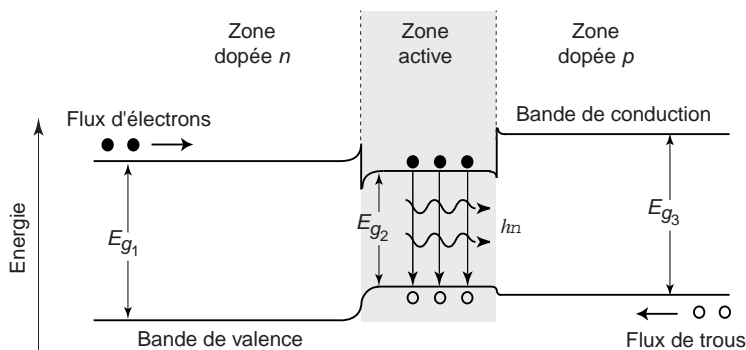


Fig. 2.1 Diagramme de bandes schématisé d'une diode laser à double hétérostructure.

La longueur d'onde du laser est déterminée par le gap d'énergie du matériau semi-conducteur constituant la zone active. Différents matériaux sont par conséquent utilisés selon la plage spectrale considérée. Ils sont décrits dans la Figure 2.2. Dans l'infrarouge proche, tous les lasers sont basés sur des semi-conducteurs de type III-V. Des matériaux de type II-VI, de gap d'énergie inférieur, sont utilisés dans l'infrarouge moyen (lasers à sels de plomb). L'arséniure de gallium (GaAs) et le phosphure d'indium (InP) sont les matériaux les plus couramment utilisés dans l'infrarouge proche. Ils servent notamment à la fabrication des lasers à 0.78 μm et 0.83 μm pour les lecteurs de disques CD (AlGaAs/GaAs), ainsi qu'aux lasers à 1.3 μm et 1.55 μm pour les télécommunications optiques (InGaAsP/InP). La technologie développée pour cette dernière application peut être étendue pour fabriquer des lasers émettant à n'importe quelle longueur d'onde entre 1.1 μm et 2.0 μm environ, où de nombreuses molécules possèdent des bandes d'absorption suffisamment intenses pour atteindre des seuils de détection de l'ordre du ppm (CO, CO₂, CH₄, NH₃, H₂O, HF, HCl, etc...). Ces lasers fonctionnent à température ambiante et fournissent une émission monomode et continue, d'une puissance de quelques mW. Outre ces caractéristiques, ils possèdent tous les avantages liés aux dispositifs à semi-conducteur: ils sont compacts, robustes, présentent une faible consommation et une longue durée de vie.

L'utilisation de matériaux à base d'antimoine (AlGaAsSb, InGaAsSb, InAsSbP) permet d'étendre la plage d'émission des lasers à semi-conducteur de type III-V à des longueurs d'onde supérieures à 2 μm . Un fonctionnement à température ambiante a été démontré entre 1.8 μm et 2.4 μm pour des lasers en antimoine [7]. Ceci ouvre de

nouvelles perspectives pour la spectroscopie laser dans le proche infrarouge. En effet, l'accès à ces nouvelles longueurs d'onde permet d'améliorer la sensibilité de détection pour de nombreuses substances. Le CH_4 présente par exemple une bande d'absorption plus de deux fois supérieure à $2.37 \mu\text{m}$ (transition $\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_4$) qu'à $1.65 \mu\text{m}$ ($2\tilde{\nu}_3$), tandis que pour le CO , un gain d'un facteur 225 est obtenu en passant de $1.57 \mu\text{m}$ (transition $4\tilde{\nu}$) à $2.33 \mu\text{m}$ ($3\tilde{\nu}$).

Pour les longueurs d'onde supérieures à $2.4 \mu\text{m}$, des lasers en antimoine sont encore opérationnels (jusqu'à $4 \mu\text{m}$ environ), mais leur température de fonctionnement décroît très rapidement à cause de l'augmentation des pertes optiques et électriques. Ces lasers fonctionnent généralement à température cryogénique [7].

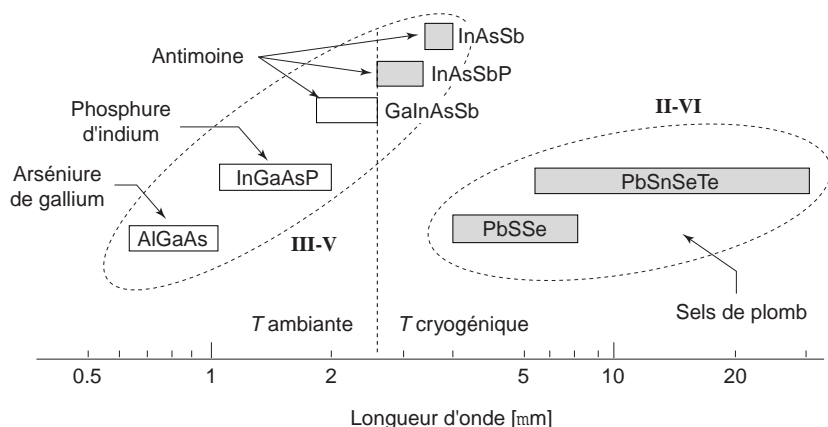


Fig. 2.2 Matériaux semi-conducteurs pour la fabrication de diodes lasers dans l'infrarouge proche et moyen. Les cases blanches indiquent un fonctionnement à température ambiante, alors qu'un refroidissement à température cryogénique est nécessaire au-dessus de $2.5 \mu\text{m}$.

Les principales propriétés des lasers à semi-conducteur décrites dans la suite de ce chapitre seront illustrées par des mesures expérimentales obtenues sur deux lasers DFB différents. Le premier est un laser pour les télécommunications optiques, émettant à $1.55 \mu\text{m}$ (Fujitsu). Le second, destiné plus spécifiquement à la spectroscopie, a une longueur d'onde d'émission de $2 \mu\text{m}$ (Sensors Unlimited). Leurs caractéristiques principales sont résumées dans le Tableau 2.1.

Paramètre	Symbole	Laser 1	Laser 2
Fabricant		Fujitsu	Sensors Unlimited
Modèle		FLD150F2KP	SU2004-DFB-TE
Longueur d'onde	λ	1553 nm	2004 nm
Courant de seuil @ 25°C	i_s	21.5 mA	13.4 mA
Courant maximum	i_{max}	110 mA	100 mA
Puissance maximale (@ i_{max})	P_{max}	3.6 mW @ 29°C	5 mW @ 29°C (*)
Largeur de raie (FWHM)	$\Delta\nu_{laser}$	~ 15 MHz @ 80mA	< 30 MHz @ P_{max} (*)
Taux d'extinction	SMSR	> 40 dB	> 30 dB @ i_{max} (*)

Tableau 2.1 Paramètres des lasers DFB. Les valeurs marquées d'un astérisque (*) sont données par le fabricant, les autres ont été mesurées.

2.3. Pureté spectrale

Afin d'éviter une absorption parasite par d'éventuels interférents susceptibles d'absorber à des longueurs d'onde proches de la raie d'absorption considérée, l'utilisation d'un laser monochromatique est nécessaire. C'est une condition indispensable pour obtenir une bonne *sélectivité* lors de la détection d'une substance sous forme de traces. Les lasers Fabry-Perot ne sont donc pas adaptés à ce genre d'applications, car leur spectre est multimode. En effet, la courbe de gain des milieux semi-conducteurs est large et peut atteindre quelques dizaines de nanomètres [8], tandis que la cavité est courte (typiquement entre 200 μm et 300 μm). Plusieurs modes longitudinaux présentent donc un gain supérieur aux pertes et entrent en compétition pour l'émission laser. De plus, la distribution spectrale émise est peu stable, car un faible retour de lumière dans le laser, provoqué par exemple par une réflexion partielle sur un élément optique, suffit à la déstabiliser en favorisant certains modes par rapport aux autres. Il existe plusieurs moyens pour obtenir une émission laser monomode, dont les principaux sont représentés dans la Figure 2.3. On peut les classer en trois catégories:

- *Verrouillage par injection*: une faible fraction de la puissance d'un laser monomode, jouant le rôle de "maître", est injectée dans un laser "esclave". Ce dernier a tendance à se verrouiller sur le premier et à prendre sa cohérence, pour autant que les fréquences d'émission nominales des deux lasers soient suffisamment proches [9].

- *Couplage de cavités*: en couplant la cavité du laser avec une ou plusieurs autres cavités, l'onde stationnaire à l'intérieur du laser doit satisfaire des conditions aux limites à la surface de chaque cavité, ce qui constitue une condition plus restrictive qui ne peut généralement être satisfaite que pour un seul mode. Un laser à cavité couplée peut être obtenu en clivant une rainure perpendiculairement à la zone active du laser, de façon à créer un double résonateur ("*Cleaved-coupled-cavity (C³) laser*"). Une autre manière de procéder consiste à placer un élément réfléchissant à l'extérieur de la cavité laser (cavité externe).
- *Réflexion sélective en longueur d'onde*: elle favorise l'un des modes longitudinaux par rapport aux autres et rend l'émission monomode. La réflexion sélective peut être produite soit par un réseau de diffraction extérieur, soit par une structure périodique à l'intérieur même du laser. Cette structure peut prendre la forme de réflecteurs de Bragg distribués (DBR pour "*Distributed Bragg Reflectors*") ou être incorporée directement dans la zone active du laser de façon à produire une réflexion distribuée (DFB pour "*Distributed Feedback*"). Ces structures périodiques favorisent les longueurs d'onde proches de la longueur d'onde de Bragg λ_B

$$\lambda_B = \frac{2n_{eff}\Lambda}{q}, \quad (2.1)$$

où Λ est la période de la structure, q l'ordre de diffraction et n_{eff} l'indice de réfraction effectif du milieu.

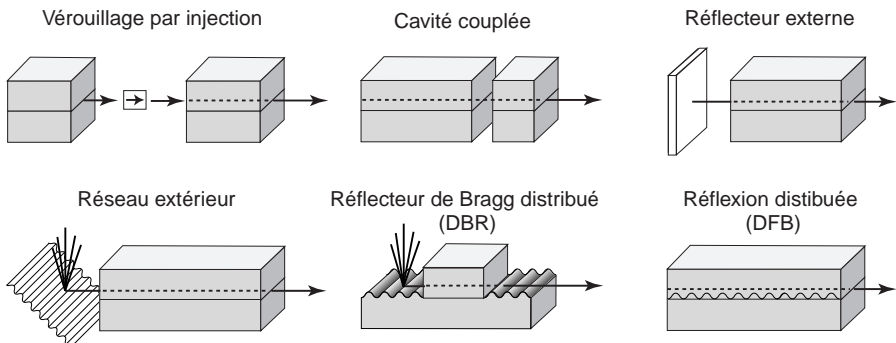


Fig. 2.3 Illustration de différentes méthodes permettant d'obtenir une émission laser monomode.

L'utilisation de structures DFB est très courante dans le proche infrarouge, puisque la plupart des lasers utilisés pour les télécommunications optiques à 1.3 μm et 1.55 μm sont de ce type. De tels lasers existent également à des longueurs d'onde plus spécifiquement destinées à la spectroscopie, telles que 760 nm pour l'oxygène, 1393 nm pour la vapeur d'eau, 1578 nm pour les monoxyde et dioxyde de carbone, 1650 nm pour le méthane ou encore 2004 nm pour le dioxyde de carbone et l'ammoniac. Ces lasers sont monomodes, avec un taux d'extinction des modes latéraux (*SMSR*) généralement meilleur que 30 dB. La Figure 2.4 montre des exemples de spectres d'émission pour les deux lasers décrits dans le Tableau 2.1.

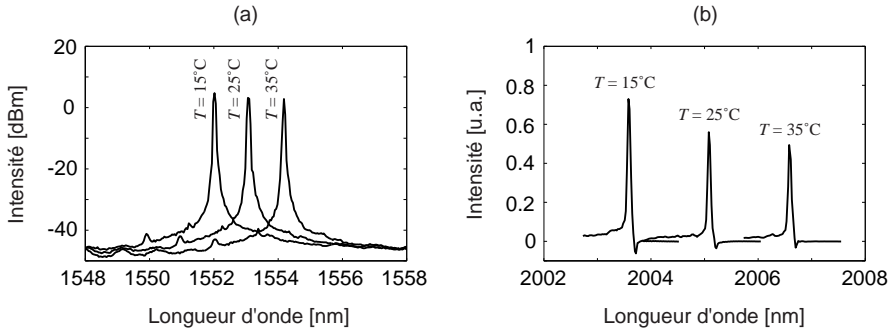


Fig. 2.4 Spectre d'émission de deux lasers DFB émettant à 1.55 μm (a) et 2.0 μm (b). Le spectre est représenté dans chaque cas pour trois températures différentes, mettant en évidence l'accordabilité de ces lasers en fonction de la température.

La raie d'émission des lasers DFB peut être déplacée de façon continue en changeant leur température de fonctionnement ou leur courant d'injection. Cette propriété est très importante pour la spectroscopie, puisqu'elle permet d'analyser un profil d'absorption par un balayage de la raie d'émission du laser (voir également le §2.4). Cependant, pour que le profil d'absorption ainsi obtenu soit correct, il est nécessaire que la raie d'émission du laser soit nettement plus étroite que la raie d'absorption à mesurer. Sinon, le profil obtenu $g_{mes}(\nu)$ ne représente pas exactement la raie d'absorption $g_{raie}(\nu)$, mais correspond à sa convolution avec la raie d'émission du laser $g_{laser}(\nu)$

$$g_{mes}(\nu) = \int_0^{\infty} d\nu' g_{raie}(\nu') g_{laser}(\nu - \nu'). \quad (2.2)$$

Dans les applications à pression atmosphérique, les raies d'absorption présentent généralement une largeur de quelques GHz (voir le §1.6.1). Les lasers DFB ont

quant à eux une largeur typique de quelques MHz à quelques dizaines de MHz [10]. La condition $\Delta\nu_{laser} \ll \Delta\nu_{raie}$ est donc toujours satisfaite en pratique lorsqu'on travaille à pression atmosphérique avec un laser DFB.

2.4. Accordabilité

Une propriété importante des diodes lasers DFB pour la spectroscopie est leur accordabilité en longueur d'onde. Elle permet en effet soit d'analyser un profil d'absorption par un balayage de la raie d'émission du laser, soit de centrer précisément cette dernière sur le maximum d'absorption de la substance à mesurer. Le déplacement de la raie du laser s'effectue de façon continue, sans aucun saut de mode, en changeant sa température (déplacement grossier) ou son courant d'injection (déplacement plus fin). Une plage spectrale de plusieurs nanomètres peut ainsi être couverte par un seul laser, ce qui donne généralement accès à plusieurs raies d'absorption d'une substance à détecter, voire à plusieurs substances différentes.

2.4.1. Accordabilité en fonction de la température

Le déplacement de la fréquence d'émission d'un laser en fonction de la température est dû à une variation de la longueur optique de la cavité. Celle-ci est provoquée d'une part par un changement de sa longueur géométrique (dilatation-contraction) et d'autre part par une variation de l'indice de réfraction du milieu. La variation Δf de la fréquence du laser est ainsi donnée par [19]

$$\frac{1}{\nu_0} \frac{\Delta f}{\Delta T} = -(\alpha_L + \alpha_n), \quad (2.3)$$

où α_L est le coefficient de dilatation linéaire du matériau

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}, \quad (2.4)$$

et α_n représente la variation de l'indice de réfraction n en fonction de la température

$$\alpha_n = \frac{1}{n} \frac{dn}{dT}. \quad (2.5)$$

La valeur de ces coefficients pour différents matériaux est donnée dans le Tableau 2.2. A partir de ces paramètres, la variation de fréquence du laser en fonction de la température peut être estimée selon l'expression (2.3). Des valeurs de l'ordre de

-25 GHz/K sont obtenues pour des lasers à 0.8 μm (AlGaAs) et de -12 GHz/K à 1.55 μm (lasers InGaAsP).

Matériau	α_L [K^{-1}]	α_n [K^{-1}]	$(\alpha_L + \alpha_n)$ [K^{-1}]	$\Delta f / \Delta T$
GaAs	$6.0 \cdot 10^{-6}$ [16]	$6.0 \cdot 10^{-5}$ [18]	$6.6 \cdot 10^{-5}$	-25 GHz/K @ 800 nm
InP	$4.6 \cdot 10^{-6}$ [17]	$5.5 \cdot 10^{-5}$ [18]	$6.0 \cdot 10^{-5}$	-12 GHz/K @ 1550 nm

Tableau 2.2 Coefficient de dilatation α_L et variation α_n de l'indice de réfraction avec la température pour différents matériaux semi-conducteurs. Le paramètre $\Delta f / \Delta T$, calculé selon (2.3), figure dans la dernière colonne.

La dépendance de la fréquence d'émission en fonction de la température est illustrée dans la Figure 2.5 pour les deux lasers DFB de longueur d'onde $\lambda_1 = 1.55 \mu\text{m}$ et $\lambda_2 = 2.0 \mu\text{m}$. Cette variation est bien linéaire, comme le prévoit l'expression (2.3). Le coefficient $\Delta f / \Delta T$ est supérieur (en valeur absolue) pour le laser de plus basse longueur d'onde, conformément à la dépendance en fréquence apparaissant dans l'expression (2.3). Les valeurs obtenues sont en assez bon accord avec les estimations du Tableau 2.2. Il faut toutefois remarquer que ces dernières ont été obtenues avec les paramètres des composés binaires GaAs et InP, et non pas des composés ternaires (AlGaAs) et quaternaires (InGaAsP). Ceci est néanmoins suffisant dans la mesure où seul un ordre de grandeur du paramètre $\Delta f / \Delta T$ est désiré. De plus, les coefficients des composés ternaires et quaternaires sont nettement moins bien connus et sont par conséquent peu répertoriés dans la littérature.

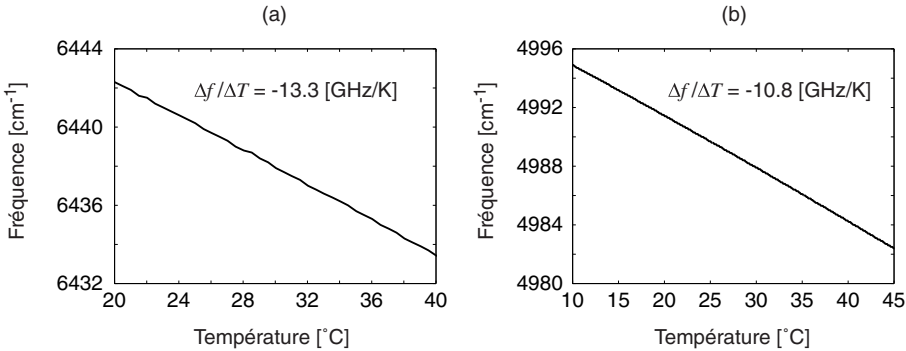


Fig. 2.5 Dépendance de la fréquence d'émission en fonction de la température pour deux lasers DFB émettant à 1.55 μm (a) et à 2.0 μm (b).

2.4.2. Accordabilité en fonction du courant d'injection

La variation de la fréquence du laser en fonction du courant d'injection est due à deux effets distincts:

- Un *effet thermique*: le passage d'un courant électrique i_0 produit un échauffement ΔT du laser par effet Joule. L'importance de cet échauffement dépend de la structure du laser, en particulier de sa résistance thermique R_{th} , qui est typiquement comprise entre 20 et 100 K/W [11]

$$\Delta T = R_{th} U i_0 , \quad (2.6)$$

où U est la tension aux bornes du laser. Cette dernière varie linéairement avec le courant, avec un coefficient de proportionnalité qui représente la résistance dynamique R_d du laser

$$U = U_0 + R_d i_0 . \quad (2.7)$$

L'échauffement thermique dépend ainsi de façon quadratique du courant

$$\Delta T = R_{th} U_0 i_0 + R_{th} R_d i_0^2 . \quad (2.8)$$

La façon dont le laser est monté sur son support influence également l'échauffement. Celui-ci est plus faible lorsque le laser est monté avec la zone p en contact avec le substrat, car ainsi la zone active est plus proche du support et la chaleur est mieux dissipée [15, 19]. La fréquence d'émission du laser est modifiée par cet échauffement selon la formule (2.3). Sa variation en fonction du courant est donnée par

$$\frac{1}{\nu_0} \frac{\Delta f}{\Delta i} = \frac{1}{\nu_0} \frac{\Delta f}{\Delta T} \frac{\Delta T}{\Delta i} = -R_{th} U (\alpha_L + \alpha_n) = -R_{th} (U_0 + R_d i_0) (\alpha_L + \alpha_n) . \quad (2.9)$$

Son efficacité par rapport à l'effet de la température est caractérisée par le coefficient $R_{th} \cdot U$. Pour des valeurs typiques $R_{th} = 50$ K/W et $U = 1.25$ V, on obtient $R_{th} \cdot U \approx 0.06$ [K/mA]. On en déduit qu'une variation de courant de 1 mA est environ 15 fois moins efficace sur l'accordabilité d'un laser DFB qu'une variation de température de 1 K. Il faut toutefois noter que la fréquence d'émission varie de façon linéaire en fonction de la température, alors qu'elle est quadratique en fonction du courant. La contribution du second degré est cependant faible par rapport au terme linéaire, de sorte que la variation de la fréquence d'émission en fonction du courant peut être considérée comme linéaire en première approximation. La Figure 2.6 illustre

cette dépendance pour les deux lasers DFB considérés. On retrouve bien le comportement légèrement quadratique décrit par (2.9). A partir du raisonnement ci-dessus et de la valeur de leur paramètre $\Delta f/\Delta T$ obtenue précédemment (voir la Figure 2.5), on s'attend à un coefficient $\Delta f/\Delta i$ de l'ordre de 0.83 GHz/mA pour le laser à 1.55 μm et de 0.68 GHz/mA pour celui à 2.0 μm . Les valeurs obtenues dans la Figure 2.6 sont en bon accord avec ces estimations.

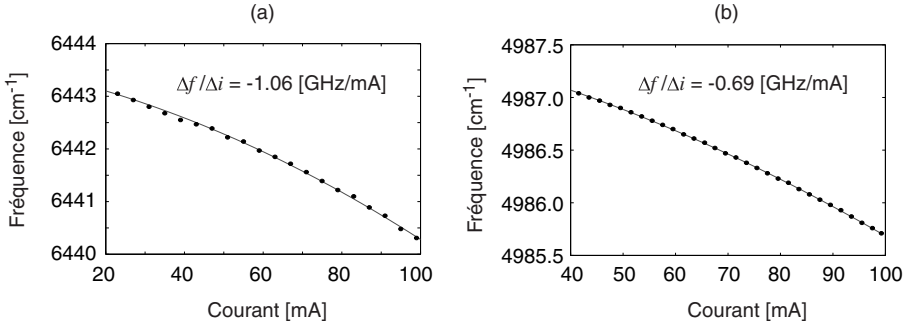


Fig. 2.6 Dépendance de la fréquence d'émission en fonction du courant d'injection pour deux lasers DFB émettant à 1.55 μm (a) et à 2.0 μm (b). Les points sont des mesures expérimentales et les courbes représentent une régression par un polynôme de degré 2.

- Un *effet de porteurs de charge*: l'indice de réfraction dans la cavité laser dépend de la densité de porteurs de charge N_e , donc du courant d'injection. Ceci provoque un déplacement de la fréquence d'émission [19]

$$\frac{1}{\nu_0} \frac{\Delta f}{\Delta N_e} = \frac{-1}{n} \frac{dn}{dN_e} . \quad (2.10)$$

La variation de l'indice de réfraction en fonction de la densité de porteurs de charge est due principalement au paramètre α du laser, qui représente le rapport entre les parties réelle et imaginaire de la variation d'indice [8]

$$\alpha = \frac{d[\text{Re}(n)]/dN_e}{d[\text{Im}(n)]/dN_e} . \quad (2.11)$$

Pour les lasers dans lesquels la transition a lieu entre deux niveaux discrets (lasers à gaz par exemple), la courbe de gain est symétrique et la variation de la partie réelle de l'indice est nulle au maximum du gain, c'est-à-dire que

$\alpha=0$ (voir la Figure 2.7(a)). Dans les lasers à semi-conducteur, la situation est différente car la courbe de gain n'est pas symétrique, ce qui produit une variation asymétrique de la partie réelle de l'indice. Cette dernière varie donc de façon importante autour de la transition laser, comme l'illustre la Figure 2.7(b). Le paramètre α est élevé dans les lasers à semi-conducteur ($\alpha \approx 5-7$) et son influence sur la variation de l'indice en fonction de la densité de porteurs de charge est grande¹. On note $(dn/dN)_\alpha$ cet effet. L'ordre de grandeur de ce paramètre est indiqué dans le Tableau 2.3.

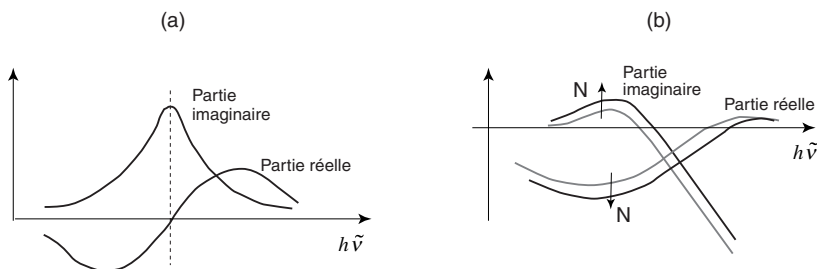


Fig. 2.7 Variation des parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction pour une transition laser entre deux niveaux discrets (a) et dans un milieu semi-conducteur (b). Dans ce cas, le déplacement des courbes en fonction de la densité de porteurs de charge est également représentée (d'après [8]).

A part l'effet du paramètre α du laser, un autre phénomène contribue également à la variation de l'indice avec la densité de porteurs de charge. Il s'agit de la dispersion plasma due aux porteurs libres [15, 20]. Mais cette contribution, notée $(dn/dN)_{\text{plasma}}$ est beaucoup plus faible que la précédente, comme le montrent les valeurs caractéristiques du Tableau 2.3.

Matériau	n	$(dn/dN)_\alpha$ [cm^3]	$(dn/dN)_{\text{plasma}}$ [cm^3]
AlGaAs	3.6	$(-1.2 \pm 0.2) 10^{-20}$	$-1.5 10^{-21}$
InGaAsP	3.5	$(-2.8 \pm 0.6) 10^{-20}$	$-4.2 10^{-21}$

Tableau 2.3 Valeurs caractéristiques de la variation d'indice en fonction de la densité de porteurs de charge pour différents matériaux semi-conducteurs [20].

¹ Le paramètre α est également appelé le facteur d'élargissement spectral, car il est responsable de l'augmentation de la largeur de raie des lasers à semi-conducteur par rapport à la limite théorique de Shawlow-Townes.

La contribution totale de l'effet des porteurs de charge sur la variation de la fréquence du laser est approximativement un ordre de grandeur inférieure à l'effet thermique induit par la variation de courant. De plus, ces deux effets sont de signe opposé: lorsque le courant augmente, l'effet thermique provoque un déplacement de la raie d'émission du laser vers les grandes longueurs d'onde, alors que l'effet des porteurs de charge agit dans le sens contraire.

2.5. Modulation des lasers à semi-conducteur

Les lasers à semi-conducteur sont aisément modulables par l'intermédiaire de leur courant d'injection, et ceci jusqu'à des fréquences de l'ordre du GHz. Dans ces lasers, l'intensité et la fréquence d'émission dépendent du courant d'injection. L'intensité varie linéairement avec le courant, tandis que la dépendance de la fréquence d'émission présente un faible terme quadratique, comme l'illustre la Figure 2.8. La variation d'intensité est due à une augmentation de l'émission stimulée, tandis que la variation de la fréquence d'émission est due aux effets thermique et de porteurs de charge décrits au §2.4.2.

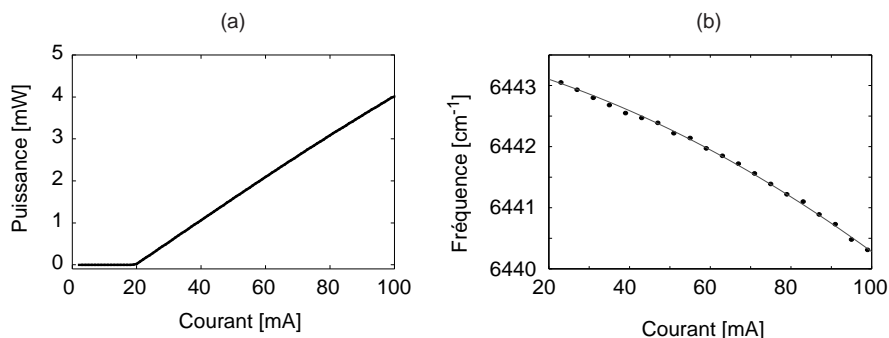


Fig. 2.8 Dépendance de l'intensité (a) et de la fréquence d'émission (b) d'un laser à semi-conducteur en fonction du courant d'injection. La dépendance quadratique de la fréquence est mise en évidence par la courbe qui est le résultat d'une régression par un polynôme de degré deux. Les mesures expérimentales sont représentées par des points.

En modulant le courant d'un laser, on produit donc une modulation combinée d'intensité (IM) et de fréquence (FM). La modulation de fréquence est à la base de méthodes spectroscopiques très sensibles pour la détection de traces de gaz: spectroscopie par modulation de fréquence ou de longueur d'onde (voir le chapitre 3), spectroscopie photoacoustique (voir le chapitre 5). La modulation

d'intensité représente généralement un effet parasite indésirable, sauf pour la spectroscopie photoacoustique où elle est exploitée.

La description des méthodes de spectroscopie par modulation qui seront présentées ultérieurement (chapitres 3 et 4) nécessite une bonne compréhension de la modulation combinée des lasers. Une étude détaillée de cet aspect, comprenant à la fois un modèle théorique et la présentation de méthodes expérimentales de mesure des paramètres de modulation, est présentée dans la suite de ce chapitre.

2.5.1. Etude théorique de la modulation combinée IM-FM

On considère une modulation sinusoïdale, à une fréquence f , du courant d'injection d'un laser autour d'un point de fonctionnement i_0

$$i = i_0 + \Delta i \cos \omega t , \quad (2.12)$$

où ω est la fréquence angulaire de modulation ($\omega = 2\pi f$).

L'intensité émise par le laser suit la modulation du courant

$$I = I_0 + \Delta I \cos \omega t = I_0 [1 + M \cos \omega t] , \quad (2.13)$$

où M est l'indice de modulation d'intensité

$$M = \frac{\Delta I}{I_0} = \frac{\Delta i}{i_0 - i_s} , \quad (2.14)$$

et i_s est le courant de seuil du laser.

La fréquence instantanée ν_i du laser est également modulée, mais elle présente généralement un déphasage Ψ par rapport à la modulation d'intensité. En négligeant la faible non-linéarité de la courbe courant-fréquence du laser, la modulation de fréquence est donnée par

$$\nu_i = \nu_0 - \Delta f \cos(\omega t + \Psi) , \quad (2.15)$$

où ν_0 est la fréquence de la porteuse optique et Δf représente sa déviation maximale. Un signe négatif est choisi dans l'expression (2.15), de façon à obtenir un déphasage Ψ nul à très basse fréquence de modulation. En effet, pour de faibles fréquences, l'effet thermique est dominant et la fréquence instantanée du laser diminue lorsque le courant augmente (voir le §2.4.2).

Un laser est habituellement caractérisé au niveau de sa modulation FM par la déviation de la porteuse optique normalisée par rapport au courant de modulation

($\Delta f / \Delta i$). Des valeurs comprises entre 100 MHz/mA et quelques GHz/mA sont généralement obtenues pour les lasers DFB émettant dans l'infrarouge proche.

En présence d'une modulation combinée IM-FM, le champ électrique émis par le laser est donné par [12]

$$E(t) = \sqrt{I} e^{i\Phi(t)}, \quad \text{où } \Phi(t) = 2\pi \int_0^t \nu_i(t) dt. \quad (2.16)$$

En introduisant l'indice de modulation de fréquence β ,

$$\beta = \frac{\Delta f}{f}, \quad (2.17)$$

le champ s'écrit

$$E(t) = E_0 e^{i\omega_0 t} \sqrt{1 + M \cos \omega t} e^{-i\beta \sin(\omega t + \Psi)}. \quad (2.18)$$

Cette expression peut se réécrire sous la forme

$$E(t) = E_0 e^{i\omega_0 t} \sqrt{1 + M \cos \omega t} \sum_{n=-\infty}^{\infty} (-1)^n J_n(\beta) e^{in(\omega t + \Psi)}, \quad (2.19)$$

où J_n est la fonction de Bessel de première espèce et d'ordre n . Lorsque la modulation IM est faible ($M \ll 1$), la racine carrée figurant dans l'expression (2.19) peut être développée en série et le champ électrique s'écrit finalement

$$E(t) = E_0 e^{i\omega_0 t} \sum_{n=-\infty}^{\infty} r_n e^{in\omega t}, \quad (2.20.a)$$

$$\text{où } r_n = \sum_{k=-1}^1 (-1)^{n-k} a_k J_{n-k}(\beta) e^{i(n-k)\Psi}; \quad a_0 = 1; \quad a_{\pm 1} = \frac{M}{4}. \quad (2.20.b)$$

On constate que le spectre du champ électrique est constitué de raies aux harmoniques de la fréquence de modulation autour de la porteuse optique ν_0 . L'amplitude de ces raies est déterminée par les trois paramètres M , β et Ψ , dont l'influence respective sur le spectre est décrite ci-dessous.

a) Influence de l'indice de modulation FM (β)

Lorsque β augmente, le nombre de raies présentes dans le spectre augmente (voir la Figure 2.9), car les fonctions de Bessel $J_n(\beta)$ d'ordre élevé prennent de plus en plus d'importance.

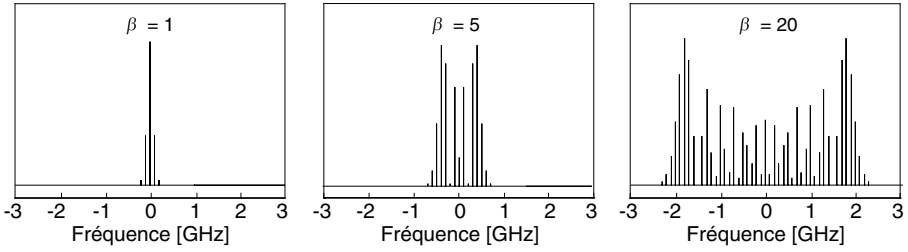


Fig. 2.9 Influence de l'indice β sur le spectre de puissance du champ pour $f = 100$ MHz et $M = 0$.

b) Influence du déphasage Ψ

Le déphasage Ψ provoque une asymétrie du spectre. En effet, le spectre de modulation IM est symétrique par rapport à ν_0 , car toutes les raies latérales sont en phase. Par contre, le spectre de modulation FM est symétrique par rapport à ν_0 uniquement pour les raies d'ordre pair, et antisymétrique pour les raies d'ordre impair¹. Le spectre complet dû à la modulation combinée IM-FM est donné par la convolution des spectres créés par les modulations d'intensité et de fréquence pures. Il est symétrique uniquement lorsque $\Psi = 0$, car dans ce cas les raies d'ordre pair du spectre de modulation FM sont purement réelles et les raies d'ordre impair purement imaginaires. Leur convolution avec le spectre de modulation IM donne lieu à un spectre de puissance symétrique. Dans les autres cas, toutes les raies du spectre de modulation FM ont une amplitude complexe et leur convolution avec le spectre de modulation IM génère un spectre de puissance asymétrique. Lorsque $\Psi = 0$, les raies inférieures sont plus intenses que les raies supérieures, alors que c'est l'inverse pour $\Psi = -180^\circ$, comme cela apparaît sur la Figure 2.10.

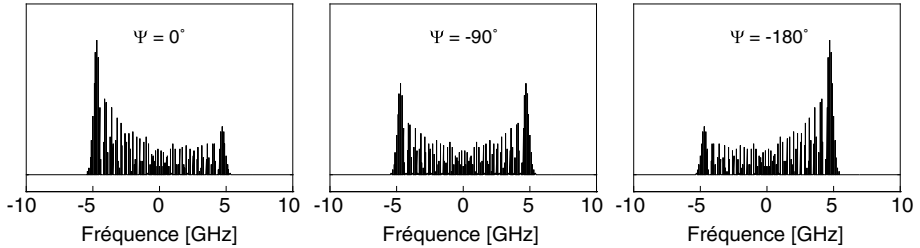


Fig. 2.10 Influence du déphasage Ψ sur le spectre de puissance du champ pour $f = 100$ MHz, $\beta = 50$ et $M = 0.5$.

¹ Ceci résulte des propriétés des fonctions de Bessel: $J_{-n}(\beta) = (-1)^n J_n(\beta)$.

c) Influence de l'indice de modulation IM (M)

L'indice de modulation d'intensité n'a aucune influence sur la largeur du spectre de modulation, mais uniquement sur son asymétrie: plus M est grand, plus l'asymétrie du spectre devient importante (pour autant que $\Psi \neq -90^\circ$).

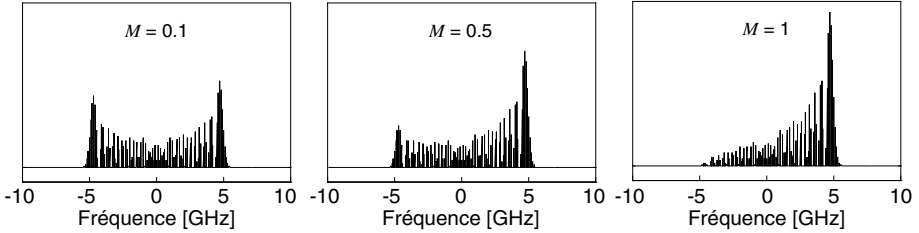


Fig. 2.11 Influence de l'indice M sur le spectre de puissance du champ pour $f = 100$ MHz, $\beta = 50$ et $\Psi = -180^\circ$.

d) Influence de la fréquence de modulation f

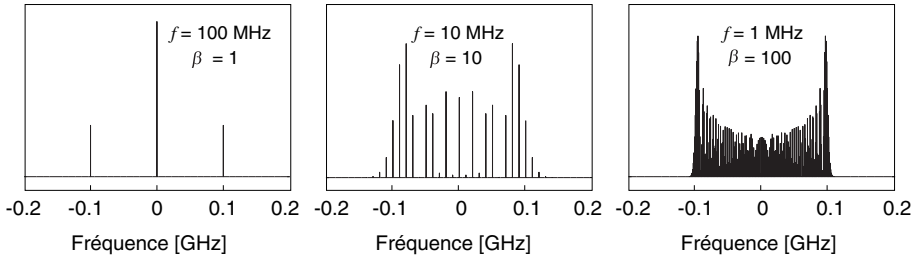


Fig. 2.12 Influence de la fréquence de modulation sur le spectre de puissance du champ pour $\Delta f = 0.1$ GHz et $M = 0$.

En considérant une variation Δf constante de la fréquence instantanée du laser, l'indice β varie de façon inversement proportionnelle à la fréquence de modulation selon l'expression (2.17). Dans les lasers à semi-conducteur, le paramètre Δf peut être varié entre quelques dizaines de MHz et quelques dizaines de GHz selon l'amplitude de la modulation du courant d'injection. Pour des fréquences de modulation élevées (de l'ordre de 100 MHz à 1 GHz), l'indice β est petit ($\beta \approx 0.1 - 10$) et le spectre de modulation est constitué de raies discrètes autour de la porteuse optique (en $\nu_n = \nu_0 \pm nf$). Pour des fréquences de modulation inférieures (de quelques kHz à quelques MHz), l'indice β est très élevé ($\beta \approx 10^3 - 10^6$) et le spectre est constitué d'un nombre extrêmement important de raies très proches les

unes des autres. Il présente alors une largeur importante et peut être considéré comme continu.

2.5.2. Mesure expérimentale des paramètres de modulation

Des méthodes de mesure permettant de déterminer expérimentalement les paramètres de modulation M , β et Ψ d'un laser sont présentées dans ce paragraphe.

a) Indice de modulation d'intensité M

L'indice M peut être déterminé simplement en mesurant l'intensité émise par le laser à l'aide d'un photodétecteur de bande passante suffisante et d'un oscilloscope. Il est déterminé par le rapport des composantes alternative et continue de l'intensité détectée, selon (2.14).

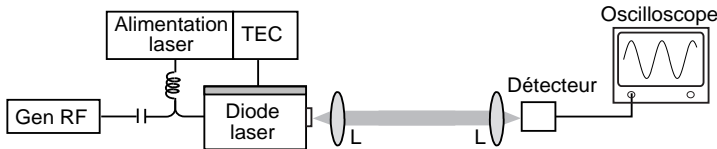


Fig. 2.13 Principe de mesure de l'indice de modulation d'intensité M . L: lentille.

b) Déphasage Ψ

Un interféromètre déséquilibré est utilisé pour la mesure du déphasage Ψ . Présentée initialement dans une configuration de Michelson [13], la méthode a été modifiée afin d'utiliser un interféromètre de Mach-Zehnder. Cette modification a permis de réduire le retour de lumière dans le laser et d'améliorer la stabilité des signaux détectés, en particulier lors de son utilisation avec des lasers dépourvus d'isolateur. Les deux bras de l'interféromètre présentent des longueurs L_1 et L_2 différentes, comme illustré dans la Figure 2.14.

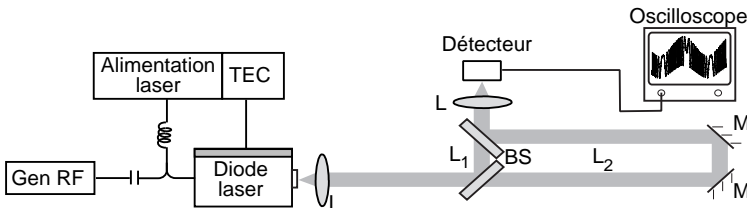


Fig. 2.14 Schéma de l'interféromètre déséquilibré utilisé pour la mesure du déphasage Ψ . M: miroir ; BS: lame séparatrice; L: lentille. La différence de longueur des deux bras de l'interféromètre est $\Delta L = L_2 - L_1 = 76$ [cm].

Le champ électrique à la sortie de l'interféromètre est donné par

$$E_{out}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [E(t-T_1) + E(t-T_2)] , \quad (2.21)$$

où T_1 et T_2 sont les temps de parcours de la lumière dans les deux bras de l'interféromètre et où le champ électrique du laser est donné en présence d'une modulation combinée IM-FM par

$$E(t) = E_0 e^{i\omega_0 t} \sqrt{1 + M \cos \omega t} r(t) e^{-i\beta \sin(\omega t + \Psi)} , \quad (2.22)$$

où $r(t)$ est relié à la fonction d'autocorrélation $R_0(\tau)$ du champ électrique par

$$R_0(\tau) = \langle r(t+\tau) r^*(t) \rangle . \quad (2.23)$$

Cette fonction décrit le degré de cohérence des deux ondes optiques et agit uniquement sur le contraste des interférences observées. L'intensité détectée à la sortie de l'interféromètre est

$$I_{out}(t) = \langle |E_{out}(t)|^2 \rangle . \quad (2.24)$$

En développant cette expression, le signal de sortie de l'interféromètre est obtenu

$$I_{out}(t) = [1 + M \cos \omega t] \left\{ 1 + R_0(\Delta T) \cos [2\pi \Delta f \Delta T \cos(\omega t' + \Psi) - \omega_0 \Delta T] \right\} , \quad (2.25)$$

où $t' = t - T_0$, $T_0 = (T_1 + T_2)/2$ et $\Delta T = (T_1 - T_2)$. T_0 et ΔT représentent respectivement le temps de propagation moyen et la différence de temps de parcours entre les deux bras de l'interféromètre. L'expression (2.25) est valable pour autant que la condition

$$\frac{\omega \Delta T}{2} \ll 1 \quad (2.26)$$

soit remplie¹. Le signal détecté est constitué de franges d'interférences modulées par une enveloppe sinusoidale due à la modulation d'intensité du laser. Il contient un terme du type $\cos[2\pi A \cos(\omega t' + \Psi)]$, qui présente des axes de symétrie situés en

$$t_k = \frac{1}{2f} \left(1 + \frac{\Psi}{\pi} \right) + \frac{k}{\pi} , \quad k = 1, 2, 3, \dots . \quad (2.27)$$

¹ La condition (2.26) permet de poser $\cos(\omega \Delta T/2) = 1$ et d'obtenir ainsi l'expression (2.25).

Le déphasage Ψ peut alors être obtenu en déterminant la position d'un des axes de symétrie par rapport au maximum de la modulation d'intensité (voir la Figure 2.15), pour autant que la condition (2.26) soit vérifiée. Si ce n'est pas le cas, la mesure du déphasage est incorrecte. En effet, le signal de sortie de l'interféromètre possède toujours des axes de symétrie, mais ceux-ci ne sont plus reliés de façon simple au déphasage Ψ . Pour cette raison, la mesure du déphasage Ψ présentée ci-dessus se limite généralement à des fréquences de modulation de quelques dizaines ou quelques centaines de MHz selon le laser considéré¹.

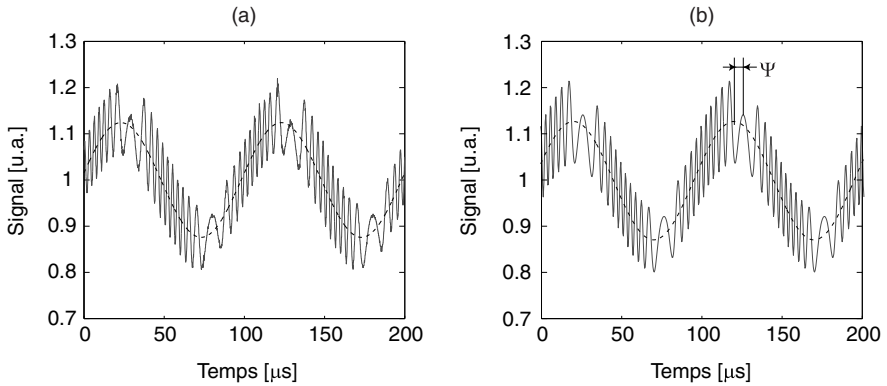


Fig. 2.15 Signal de sortie de l'interféromètre déséquilibré. La courbe en traitillé représente le signal sans les franges d'interférences. Le déphasage Ψ est mesuré entre le maximum de cette courbe et le centre de symétrie. (a) Signal expérimental obtenu avec un laser DFB émettant à $\lambda = 2 \mu\text{m}$, avec $L_2 - L_1 = 76 \text{ cm}$, $f = 10 \text{ kHz}$, $M = 0.128$, $\beta = 2.1 \cdot 10^{-5}$ et $\Psi = -22^\circ$. (b) Signal simulé pour les mêmes paramètres.

c) Indice de modulation de fréquence β

Deux méthodes différentes peuvent être utilisées pour la mesure de l'indice de modulation de fréquence β . La première est basée sur un analyseur Fabry-Perot, la seconde sur le même interféromètre déséquilibré que la mesure du déphasage Ψ .

¹ La fréquence maximale de la validité de la méthode interférométrique dépend en fait de l'efficacité de la modulation FM du laser. Pour un laser dont la modulation FM est importante, il est possible de diminuer la différence de longueur ΔL entre les deux bras de l'interféromètre tout en conservant un nombre de franges d'interférences suffisant pour la mesure du déphasage. Dans ce cas, il est donc possible de travailler à des fréquences de modulation plus élevées.

Mesure par analyseur Fabry-Perot

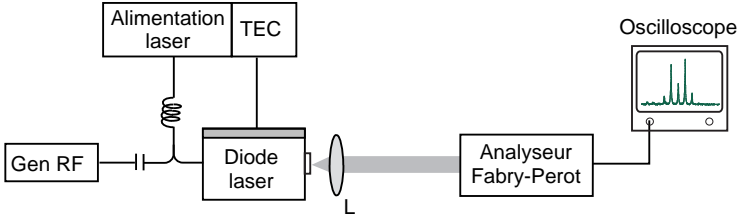


Fig. 2.16 Principe de la mesure de l'indice β avec un analyseur Fabry-Perot.

Un analyseur Fabry-Perot permet de visualiser le spectre de puissance du champ électrique émis par le laser. L'indice β est déterminé à partir de ce spectre par deux méthodes différentes selon son ordre de grandeur :

- Lorsque le spectre comporte un grand nombre de raies ($\beta > 10$), il est bien approximé par la distribution limite [14]

$$s_{lim}(\nu) = \frac{1 - M \nu / (\beta f) \cos \Psi}{\pi \beta \sqrt{1 - [\nu / (\beta f)]^2}} . \quad (2.28)$$

Le spectre présente deux maxima, situés de part et d'autre de la porteuse optique et dont l'espacement correspond à $2\Delta f$ (voir la Figure 2.17). La mesure directe de Δf sur le spectre permet de déterminer β par l'expression (2.17).

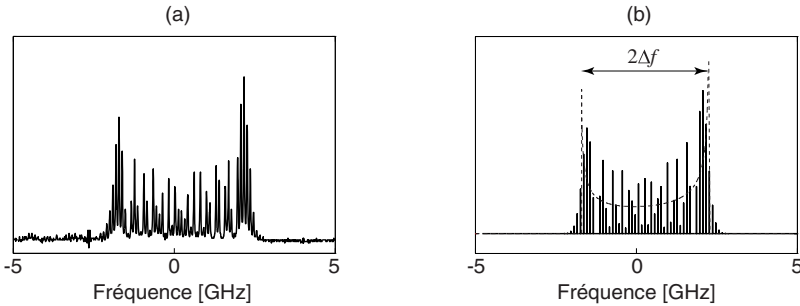


Fig. 2.17 Exemple de spectre de modulation obtenu à l'analyseur Fabry-Perot pour β élevé. (a) Spectre mesuré pour le laser DFB Fujitsu, $f = 100$ MHz, $\beta = 20$, $M = 0.17$, $\Psi = -170^\circ$. (b) Spectre simulé pour les mêmes paramètres. La distribution limite $s_{lim}(\nu)$ est également représentée en traitillé.

- Lorsque le spectre obtenu comporte peu de raies ($\beta < 10$), on détermine les profondeurs de modulation $\Delta i_{n,m}$ qui annulent les premières paires de bandes latérales du spectre. Ces situations correspondent aux racines $\beta_{n,m}$ des fonctions de Bessel $J_n(\beta)$, dont les valeurs sont indiquées dans le Tableau 2.4. L'indice de modulation est ensuite déterminé à partir d'une régression linéaire effectuée sur les points obtenus, comme le montre la Figure 2.18.

$\beta_{0,1}$	$\beta_{1,1}$	$\beta_{2,1}$	$\beta_{0,2}$	$\beta_{3,1}$	$\beta_{1,2}$	$\beta_{4,1}$
2.405	3.832	5.136	5.520	6.380	7.015	7.588

Tableau 2.4 Valeurs des premières racines des fonctions de Bessel.
 $\beta_{n,m}$ représente la $m^{\text{ième}}$ racine de la fonction $J_n(\beta)$.

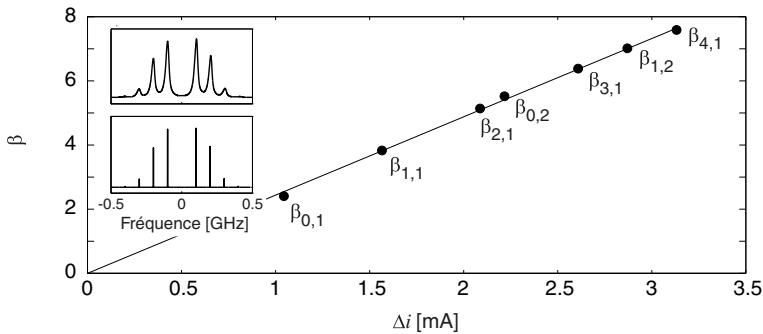


Fig. 2.18 Détermination expérimentale de l'indice de modulation FM du laser Fujitsu dans le cas où $\beta < 10$: une régression linéaire est effectuée sur les points correspondant aux racines $\beta_{n,m}$ des fonctions de Bessel. A l'intérieur du graphique, les spectres mesuré (en haut) et simulé (en bas) sont représentés dans le cas où $\beta = 2.4$ (la porteuse optique s'annule), $f = 100$ MHz, $M = 0.019$ et $\Psi = -170^\circ$. Dans le spectre mesuré, la largeur des raies est due à la résolution de l'analyseur Fabry-Perot.

Mesure par interféromètre déséquilibré

L'interféromètre déséquilibré présenté pour la mesure du déphasage Ψ peut également être utilisé pour la mesure de l'indice de modulation FM. En effet, selon l'expression (2.25), le nombre de franges d'interférences entre deux centres de symétrie dans le signal détecté est proportionnel à Δf

$$N_{\text{franges}} = 2\Delta f \Delta T = 2\Delta f \frac{\Delta L}{c} . \quad (2.29)$$

Connaissant la différence de longueur ΔL entre les deux bras de l'interféromètre, l'amplitude de la modulation FM est déterminée à partir du nombre de franges obtenues

$$\Delta f = \frac{N_{\text{franges}} c}{2\Delta L}. \quad (2.30)$$

L'indice de modulation β est ensuite obtenu par l'expression (2.17). La précision de cette méthode est généralement moins bonne que celle utilisant l'analyseur Fabry-Perot, puisque sa résolution n'est que d'une frange d'interférence, soit $c/2\Delta L$. Pour une différence de longueur $\Delta L \approx 75$ cm, ceci correspond à une résolution d'environ 200 MHz sur la mesure de Δf . Cette précision peut cependant être améliorée en mesurant le nombre de franges d'interférences pour différentes amplitudes de modulation Δi , puis en effectuant une régression linéaire pour déterminer le paramètre $\Delta f/\Delta i$, comme illustré dans la Figure 2.19. L'analyseur Fabry-Perot peut quant à lui atteindre une résolution d'environ 10 MHz pour une finesse de 1000.

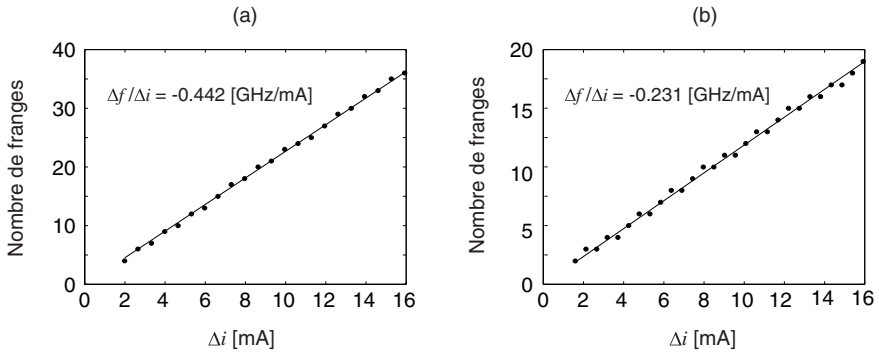


Fig. 2.19 Détermination expérimentale du paramètre $\Delta f/\Delta i$ d'un laser DFB émettant à 2 μm . Le nombre de franges d'interférences obtenues est représenté en fonction du courant de modulation pour $f = 1$ kHz (a) et $f = 100$ kHz (b). Les mesures expérimentales sont indiquées par des points et la courbe représente une régression linéaire.

La méthode par interféromètre déséquilibré est plus facile à mettre en œuvre que celle basée sur l'analyseur Fabry-Perot, surtout pour des lasers émettant à des longueurs d'onde peu communes (en dehors des fenêtres correspondant aux télécommunications optiques). L'analyseur Fabry-Perot nécessite en effet une paire de miroirs de réflectivité très élevée ($>99.5\%$), afin d'obtenir une bonne résolution sur le spectre mesuré. Ces miroirs ne sont valables que pour une plage spectrale

limitée et sont très coûteux. Au contraire, la méthode interférométrique ne requiert qu'une ou deux lames séparatrices, selon la configuration considérée. De plus, elle présente l'avantage de permettre la mesure simultanée de deux paramètres de modulation, l'indice $\Delta f/\Delta i$ et le déphasage Ψ .

2.5.3. Comportement des paramètres de modulation

Les paramètres de modulation d'un laser dépendent de la fréquence. Leur évolution a été étudiée et des résultats expérimentaux sont présentés pour les deux lasers DFB décrits dans le Tableau 2.1.

a) Modulation IM

L'indice de modulation d'intensité est généralement constant avec la fréquence de modulation, en tout cas en dessous de quelques centaines de MHz. Au-dessus de cette limite, un phénomène de résonance apparaît à la fréquence de relaxation du laser et l'indice M peut atteindre une valeur plusieurs fois supérieure à sa valeur hors résonance [15].

b) Modulation FM

L'efficacité de la modulation FM diminue avec la fréquence de modulation. Le paramètre $\Delta f/\Delta i$ décroît approximativement d'un ordre de grandeur entre sa valeur en DC et celle obtenue dans la plage spectrale 1-10 MHz. Cette décroissance est due à la diminution de l'influence de l'effet thermique sur la variation de la fréquence instantanée du laser. Alors qu'il est largement dominant à basse fréquence, où il est responsable à plus de 90% de la variation de fréquence du laser [12], l'effet thermique diminue en fonction de la fréquence de modulation à cause de la capacité calorifique finie du laser. L'effet thermique est caractérisé par sa fréquence de coupure f_c et est approximé par l'expression [21]

$$\frac{\Delta f}{\Delta i} = \frac{\Delta f}{\Delta i} \bigg|_0 \frac{1}{1 + \sqrt{i f / f_c}}, \quad (2.31)$$

où $(\Delta f/\Delta i)|_0$ représente la valeur DC. La fréquence de coupure f_c est propre à chaque laser et dépend de sa structure. Elle se situe généralement entre quelques kHz et 1 MHz. Pour les fréquences supérieures, l'effet thermique devient inexistant et seul l'effet des porteurs de charge subsiste. Celui-ci est présent à toutes les fréquences [12], mais est nettement inférieur à l'effet thermique observé à basse fréquence. C'est pourquoi la valeur du paramètre $\Delta f/\Delta i$ est beaucoup plus faible dans la plage 100 kHz - 10 MHz qu'à basse fréquence. Pour les fréquences supérieures (de l'ordre du GHz), le paramètre $\Delta f/\Delta i$ augmente à nouveau car un

phénomène de résonance apparaît à la fréquence de relaxation du laser. A la résonance, le paramètre $\Delta f/\Delta i$ retrouve approximativement sa valeur DC [15].

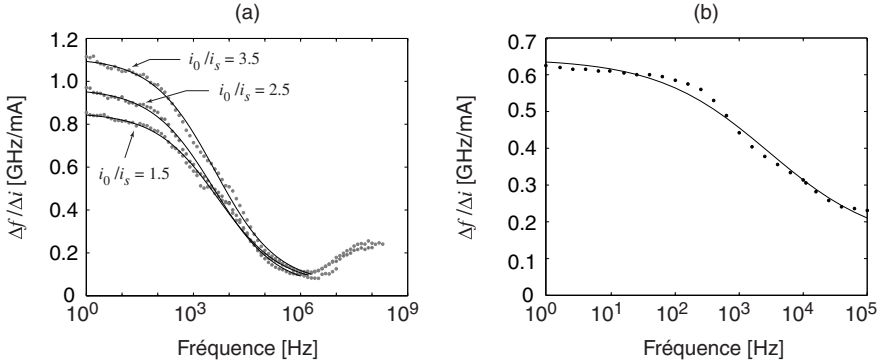


Fig. 2.20 Evolution du paramètre $\Delta f/\Delta i$ en fonction de la fréquence de modulation pour le laser DFB Fujitsu à $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$ (a) et pour le laser DFB Sensors Unlimited à $\lambda = 2 \mu\text{m}$ (b). Les points sont des mesures expérimentales et les courbes représentent l'approximation par l'expression (2.31).

La Figure 2.20 illustre l'évolution du paramètre $\Delta f/\Delta i$ obtenue expérimentalement pour les deux lasers étudiés. L'approximation par l'expression (2.31) est également représentée. Elle donne une fréquence de coupure de l'effet thermique de 4.2 kHz pour le laser à 1.55 μm et de 2.9 kHz pour celui à 2 μm . On constate également que la valeur maximale de $\Delta f/\Delta i$, obtenue à basse fréquence, est plus importante pour le laser à 1.55 μm (~ 1 GHz/mA) que pour celui à 2 μm (~ 0.6 GHz/mA). De façon générale, l'efficacité de la modulation FM est meilleure pour les courtes longueurs d'onde. Ainsi des valeurs de ~ 0.5 –1.5 GHz/mA sont typiquement obtenues à 1.3 μm et 1.55 μm (lasers InGaAsP) [10] et de ~ 3 –7 GHz/mA à 0.8 μm (lasers AlGaAs) [14-15]. Ceci est dû d'une part à la dépendance de l'effet thermique en fonction de la longueur d'onde, qui apparaît dans l'expression (2.3), et d'autre part au fait que la résistance thermique du InGaAsP est inférieure à celle du AlGaAs [10], donc l'échauffement thermique est plus faible pour les lasers à 1.3 μm et 1.55 μm que pour ceux à 0.8 μm .

L'efficacité de la modulation FM dépend également du point de fonctionnement du laser. Ceci apparaît clairement dans la Figure 2.20(a), qui montre l'évolution du paramètre $\Delta f/\Delta i$ du laser Fujitsu ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$) pour trois points de fonctionnement différents. La modulation FM augmente avec le courant du laser. Ceci provient de la dépendance quadratique de la fréquence d'émission en fonction du courant

d'injection, décrite dans l'expression (2.9). A cause du terme quadratique, la pente de la courbe est supérieure (en valeur absolue) à haut courant et il en va de même pour le paramètre $\Delta f / \Delta i$. Le même effet est observé sur la Figure 2.21 pour le laser Sensors Unlimited émettant à 2 μm .

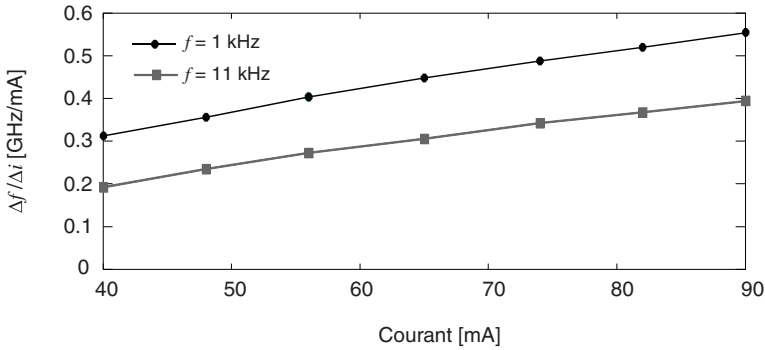


Fig. 2.21 Dépendance du paramètre $\Delta f / \Delta i$ du laser Sensors Unlimited en fonction du courant d'injection pour deux fréquences de modulation différentes.

c) Déphasage IM-FM

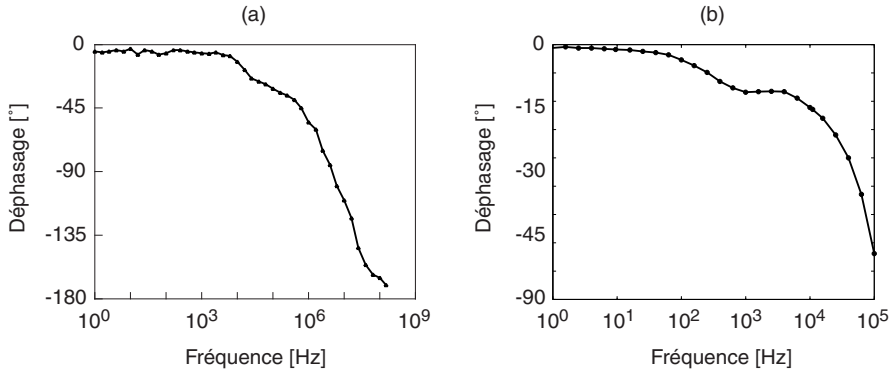


Fig. 2.22 Evolution du déphasage Ψ en fonction de la fréquence de modulation pour le laser DFB Fujitsu émettant à 1.55 μm (a) et pour le laser DFB Sensors Unlimited émettant à 2 μm (b).

Le déphasage Ψ présente également une dépendance importante en fonction de la fréquence de modulation. Il est pratiquement nul à basse fréquence, puisque la variation de la fréquence instantanée du laser est due essentiellement à l'effet thermique. Il décroît ensuite lentement et de façon monotone au fur et à mesure que l'influence de l'effet thermique diminue. Finalement, il tend vers une valeur de 180° pour des fréquences nettement supérieures à la fréquence de coupure de l'effet thermique. Dans ce cas en effet, la variation de la fréquence instantanée du laser est due uniquement à l'effet des porteurs de charge, qui est en opposition de phase par rapport à l'effet thermique.

Le déphasage Ψ dépend également légèrement du courant d'injection du laser, comme cela apparaît sur la Figure 2.23, obtenue pour le laser DFB Sensors Unlimited. Comme décrit au §2.5.3.b précédent, l'effet thermique augmente avec le courant d'injection du laser, ce qui augmente le déphasage Ψ .

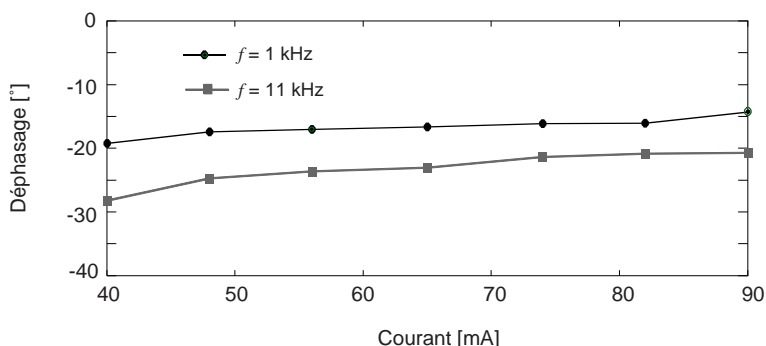


Fig. 2.23 Dépendance du déphasage Ψ du laser Sensors Unlimited en fonction du courant d'injection pour deux fréquences de modulation différentes.

Références du chapitre 2

- [1] M.W. Sigrist, "Trace gas monitoring by laser-photoacoustic spectroscopy", *Infrared Phys. Technol.*, Vol. 36, No. 1, pp 415-425, 1995
- [2] C.K.N. Patel, "Laser detection of pollution", *Science*, Vol. 202, pp 157-173, 1978
- [3] P.L. Meyer, M.W. Sigrist, "Atmospheric pollution monitoring using CO₂-laser photoacoustic spectroscopy and other techniques", *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 61, No. 7, pp 1779-1807, 1990
- [4] R.S. Eng, J.F. Butler, K.J. Linden, "Tunable diode laser spectroscopy: an invited review", *Opt. Engin.*, Vol. 19, No. 6, pp 945-960, 1980
- [5] D.E. Cooper, R.U. Martinelli, "Near-infrared diode lasers monitor molecular species", *Laser Focus World*, pp 133-146, November 1992
- [6] J. Faist, F. Capasso, D.L. Sivco, C. Sirtori, A.L. Hutchinson, A.Y. Cho, "Quantum cascade laser", *Science*, Vol. 264, pp 553-556, 1994
- [7] P. Werle, R. Mücke, F. D'Amato, T. Lancia, "Near-infrared trace-gas sensors based on room-temperature diode lasers", *Appl. Phys. B.*, Vol. 67, pp 307-315, 1998
- [8] J. Buus, *Single frequency semiconductor lasers*, Tutorial texts in optical engineering, Vol. TT 5, SPIE, Bellingham (1991)
- [9] J. Troger, *Injection locking in semiconductor lasers*, Thèse de doctorat No. 1976, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1999
- [10] R.U. Martinelli, R.J. Menna, P.K. York, D.Z. Garbuzov, H. Lee, J.H. Abeles, N. Morris, J.C. Connolly, S.Y. Narayan, J.S. Vermaak, G.H. Olsen, D.E Cooper, C.B. Carlisle, H. Riris, A.L Cook, "Tunable single-frequency III-V semiconductor diode lasers with wavelengths from 0.76 to 2.7 μm ", *Proc. SPIE*, Vol. 2834, pp 2-16, 1996
- [11] K. Petermann, *Laser diode modulation and noise*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht (1988)
- [12] F. Wittgreffe, M.D. Hoogerland, J.P. Woerdman, "Semiconductor lasers for spectroscopy", *Meas. Sci. Technol.*, Vol. 2, pp 304-311, 1991
- [13] H. Olesen, G. Jacobsen, "Phase delay between intensity and frequency modulation of a semiconductor laser (including a new measurement method)", dans *Proc. 8th European Conf. Optical Commun.*, September 1982, pap. B IV-4
- [14] H. Olesen, G. Jacobsen, "A theoretical and experimental analysis of modulated laser fields and power spectra", *IEEE J. Quantum Electron.*, Vol. QE-18, No. 12, pp 2069-2080, 1982

- [15] S. Kobayashi, Y. Yamamoto, M. Ito, T. Kimura, "Direct frequency modulation in AlGaAs semiconductor lasers", *IEEE J. Quantum. Electron.*, Vol. QE-18, No. 4, pp 582-595, 1982
- [16] N.S. Takahashi, "Thermal expansion coefficients of AlGaAs", dans *Properties of gallium arsenide*, Emis datareviews series No. 7, Inspec, London (1993), pp 43-45
- [17] K. Haruna, H. Maeta, "Thermal expansion coefficients of InP", dans *Properties of indium phosphide*, Emis datareviews series No. 6, Inspec, London (1991), pp 16-17
- [18] A. Dargys, J. Kundrotas, *Handbook on physical properties of Ge, Si, GaAs and InP*, Science and Encyclopedia Publishers, Vilnius (1994)
- [19] D. Welford, S.B. Alexander, "Magnitude and phase characteristics of frequency modulation in directly modulated GaAlAs semiconductor diode lasers", *J. Lightwave Technol.*, Vol. LT-3, No. 5, pp 1092-1099, 1985
- [20] J. Manning, R. Olshansky, "The carrier-induced index change in AlGaAs and 1.3 μm InGaAsP diode lasers", *IEEE J. Quantum Electron.*, Vol. QE-19, No. 10, pp 1525-1530, 1983
- [21] S. Saito, O. Nilsson, Y. Yamamoto, "Coherent FSK transmitter using a negative feedback stabilised semiconductor laser", *Electr. Letters*, Vol. 20, No. 17, pp 703-704, 1985

Chapitre 3.

SPECTROSCOPIE PAR MODULATION EN TRANSMISSION: ASPECTS THEORIQUES

3.1. Introduction

Des photodétecteurs présentant d'excellentes performances (fonctionnement à température ambiante, grande sensibilité, faible bruit) sont disponibles dans le proche infrarouge. Ceci rend possible la réalisation de systèmes de mesure de traces de gaz basés sur des techniques de spectroscopie en transmission, dans lesquelles la lumière transmise à travers le milieu à mesurer est détectée optiquement.

Afin d'atteindre de bonnes performances, en terme de sensibilité, une modulation de la fréquence de la lumière est généralement nécessaire. Ce chapitre est consacré à la présentation et à l'étude théorique de deux méthodes de spectroscopie par modulation, différant essentiellement par l'ordre de grandeur de la fréquence utilisée. Pour chacune d'entre elles, une expression analytique des signaux détectés est obtenue. L'influence de divers paramètres sur ces signaux est également évaluée.

3.2. Spectroscopie par modulation

Une onde lumineuse monochromatique se propageant sur une distance L dans un milieu absorbant subit une atténuation d'un facteur e^{-a} , où $a = \alpha(\nu)L$ représente l'absorbance (voir le §1.6.1). La transmission du milieu est donnée par

$$t(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = \exp[-\alpha(\nu)L] , \quad (3.1)$$

où $I_0(\nu)$ est la puissance transmise en absence de substance absorbante. Pour de faibles absorbances, la transmission ne présente qu'une minime variation sur un signal important

$$t(\nu) \cong [1 - \alpha(\nu)L] , \quad (3.2)$$

ce qui limite fortement la sensibilité des techniques conventionnelles de spectroscopie en transmission, dans lesquelles l'atténuation de la lumière transmise à travers un échantillon est mesurée. De plus, le bruit d'intensité du laser, présent principalement à basse fréquence, est un autre facteur limitant la sensibilité de ces méthodes. Pour toutes ces raisons, la détection d'absorbances inférieures à 10^{-2} est difficilement réalisable.

Pour atteindre de meilleures performances, d'autres méthodes doivent être utilisées, comme la spectroscopie par modulation. L'idée de base est de moduler la fréquence de la lumière sur une raie d'absorption du gaz à mesurer. Après interaction avec le milieu, le faisceau est détecté à l'aide d'un photodétecteur. Une détection synchrone, effectuée avec un amplificateur synchrone à basse fréquence ou un mixeur RF à haute fréquence, permet de démoduler l'intensité détectée aux différentes harmoniques de la fréquence de modulation. Ceci produit des signaux directement proportionnels à l'absorption, donc à la concentration du gaz. Les lasers à semi-conducteur se prêtent particulièrement bien à cette technique, puisqu'ils peuvent être aisément modulés en fréquence par l'intermédiaire d'une modulation de leur courant d'injection, et ceci jusqu'à des fréquences supérieures au GHz. Un autre avantage de la spectroscopie par modulation est de déplacer la fréquence de détection dans une plage spectrale où le bruit d'intensité du laser (bruit en $1/f$) est fortement réduit par rapport au cas continu, ce qui contribue également à l'amélioration de la limite de détection.

On distingue deux types de spectroscopie par modulation, selon l'ordre de grandeur de la fréquence utilisée: pour la spectroscopie par modulation de fréquence (méthode *FMS* pour "*Frequency Modulation Spectroscopy*"), la fréquence de modulation est du même ordre de grandeur que la largeur de la raie d'absorption considérée. Au contraire, pour la spectroscopie par modulation de longueur d'onde

(méthode *WMS* pour "*Wavelength Modulation Spectroscopy*"), la fréquence de modulation est nettement inférieure à la largeur de la raie d'absorption.

Cette dénomination prête quelque peu à confusion, puisque dans les deux cas, c'est la longueur d'onde du laser (ou la fréquence optique) qui est modulée par la modulation du courant d'injection. Il n'y a donc pas de différence fondamentale entre ces deux méthodes. La distinction de dénomination est probablement liée aux caractéristiques spectrales différentes obtenues selon l'ordre de grandeur de la fréquence de modulation utilisée. En effet, en modulant le courant du laser à haute fréquence, on génère un spectre constitué de raies discrètes, séparées de la fréquence de modulation, ce qui est caractéristique d'une modulation de fréquence (voir le §2.5.1). Au contraire, lorsque la fréquence est faible, on peut considérer que la longueur d'onde d'émission du laser suit continûment la variation de courant, ce qui donne lieu à un spectre de modulation large et quasi-continu.

Bien que ces deux techniques représentent les cas limites d'une même méthode, une approche distincte est prise pour les décrire théoriquement, ce qui est présenté dans la suite de ce chapitre.

3.3. Méthode *FMS*

Le développement théorique de la méthode *FMS* ("*Frequency Modulation Spectroscopy*") est basé sur l'interaction du spectre de modulation d'un laser avec un milieu absorbant [1-9]. Ce développement se fait au niveau du champ électrique émis par le laser, ce qui permet de tenir compte non seulement de l'effet du milieu sur l'amplitude de l'onde optique (absorption), mais également sur sa phase (dispersion).

3.3.1. Principe

Le courant d'injection i d'un laser est modulé sinusoïdalement à une fréquence angulaire $\omega = 2\pi f$

$$i(t) = i_0 + \Delta i \cos \omega t , \quad (3.3)$$

ce qui produit une modulation combinée d'intensité (IM) et de fréquence (FM) avec un déphasage Ψ entre les deux modulations

$$I(t) = I_0 + M \cos \omega t \quad (\text{modulation IM}) , \quad (3.4.a)$$

$$\nu_i(t) = \nu_0 - \beta f \cos(\omega t + \Psi) \quad (\text{modulation FM}) , \quad (3.4.b)$$

où M et β sont les indices de modulation d'intensité et de fréquence définis au §2.5.1. La méthode *FMS* utilise une fréquence de modulation f supérieure à la largeur $\Delta\nu_r$ de la raie d'absorption considérée. En introduisant la fréquence normalisée

$$x_m = f / \Delta\nu_r , \quad (3.5)$$

la méthode *FMS* est caractérisée par $x_m > 1$. Il a été montré au §2.5.1 que pour des fréquences de modulation élevées, le spectre du champ électrique émis par le laser est constitué de raies discrètes autour de la porteuse optique (en $\omega_{\pm k} = \omega_0 \pm k\omega$)

$$E(t) = E_0 e^{i\omega_0 t} \sum_{k=-\infty}^{\infty} r_k e^{ik\omega t} , \quad (3.6.a)$$

$$\text{où } r_k = \sum_{j=-1}^1 (-1)^{k-j} a_j J_{k-j}(\beta) e^{i(k-j)\Psi} ; \quad a_0 = 1; \quad a_{\pm 1} = \frac{M}{4} . \quad (3.6.b)$$

L'expression (3.6.b) n'est valable que dans le cas de faibles indices de modulation d'intensité ($M \ll 1$), puisqu'il ne tient compte que des deux premiers termes du développement en série de la racine carrée de l'intensité. L'effet d'un milieu absorbant sur chacune des raies spectrales est caractérisé d'une part par une atténuation (en amplitude) $\delta_l = \delta(\omega_l)$ et d'autre part par un déphasage $\varphi_k = \varphi(\omega_k)$. L'atténuation à la fréquence ω_k est liée au coefficient d'absorption α_k du milieu par

$$\delta_k = \alpha_k L / 2 . \quad (3.7)$$

Le déphasage φ_k est dû à la relation fondamentale qu'il y a entre dispersion et absorption. Ces deux grandeurs représentent respectivement les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité électrique χ du milieu et sont par conséquent liées par des relations de Kramers-Kronig

$$\text{Re}[\chi(\nu)] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{s \text{Im}[\chi(s)]}{s^2 - \nu^2} ds , \quad (3.8.a)$$

$$\text{Im}[\chi(\nu)] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\nu \text{Re}[\chi(s)]}{\nu^2 - s^2} ds . \quad (3.8.b)$$

Un milieu absorbant est donc toujours dispersif et vice-versa. Pour une raie d'absorption lorentzienne, centrée en ν_r et de largeur $\Delta\nu_r$,

$$\delta(\nu) = \delta_{\max} \frac{\Delta\nu_r^2}{(\nu - \nu_r)^2 + \Delta\nu_r^2} , \quad (3.9)$$

où δ_{max} est l'atténuation au centre de la raie. Le déphasage est donné dans ce cas par [3]

$$\varphi(\nu) = -\frac{\nu - \nu_r}{\Delta \nu_r} \delta(\nu) . \quad (3.10)$$

3.3.2. Expression théorique des signaux

a) Cas général

L'effet d'un milieu absorbant sur une raie ω_k du spectre de modulation du laser est décrit par la fonction de transfert [1, 3-9]

$$T_k = T(\omega_k) = \exp(-\delta_k - i\varphi_k) . \quad (3.11)$$

Le champ électrique transmis à travers le milieu est donné par

$$E_t(t) = E_0 e^{i\omega_0 t} \sum_{k=-\infty}^{\infty} T_k r_k e^{ik\omega t} . \quad (3.12)$$

Lorsque le spectre de modulation du laser est déplacé à travers la raie d'absorption (en superposant à la modulation une rampe de courant à basse fréquence), les composantes spectrales subissent une atténuation et une dispersion différentes. Le spectre se modifie donc, ce qui produit une modulation de l'intensité $I_t = |E_t(t)|^2$ détectée à la sortie du milieu (voir la Figure 3.1). En séparant les contributions des différentes harmoniques de la fréquence de modulation dans l'expression de l'intensité détectée, on obtient

$$I_t(t) = I_0 \left[\sum_{n=0}^{\infty} s_{np} \cos n\omega t - \sum_{n=0}^{\infty} s_{nq} \sin n\omega t \right] . \quad (3.13)$$

Ce signal contient des termes en phase (en $\cos n\omega t$) et en quadrature (en $\sin n\omega t$) qui peuvent être mesurés séparément par une détection synchrone. Ils sont donnés respectivement par

$$s_{np} = 2 \operatorname{Re}(Z) \quad \text{et} \quad s_{nq} = 2 \operatorname{Im}(Z) , \quad (3.14.a)$$

$$\text{où } Z = e^{-2\delta_0} \sum_{k=-\infty}^{\infty} r_k^* r_{k-n}^* e^{(\delta_0 - \delta_k) + (\delta_0 - \delta_{k-n})} e^{i(\varphi_{k-n} - \varphi_k)} . \quad (3.14.b)$$

Dans cette expression, δ_0 représente l'absorption subie par la porteuse optique.

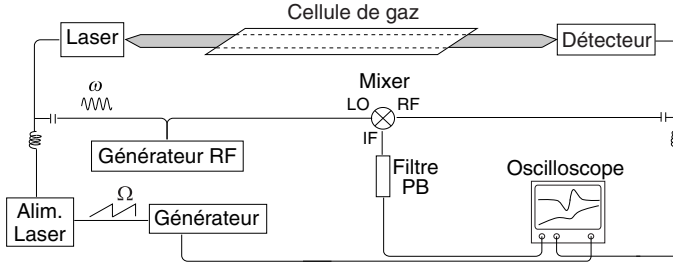


Fig. 3.1 Schéma de principe de la spectroscopie par modulation de fréquence. Une détection synchrone est effectuée à l'aide d'un mixer RF.

Dans les expressions (3.14), il apparaît que le signal à la $n^{\text{ième}}$ harmonique est produit par le battement de toutes les composantes spectrales séparées par $n\omega$. Pour une phase de détection quelconque Φ_n , ce signal est donné par

$$I_{n,\Phi} = I_0 \left[s_{np} \cos \Phi_n + s_{nq} \sin \Phi_n \right]. \quad (3.15)$$

Les expressions (3.14) se simplifient dans le cas d'un *milieu faiblement absorbant*, c'est-à-dire lorsque la différence d'absorption et de dispersion entre deux raies latérales du spectre de modulation est faible

$$|\delta_0 - \delta_k| \ll 1 \text{ et } |\varphi_{k-n} - \varphi_k| \ll 1. \quad (3.16)$$

Dans ce cas, on a

$$Z = e^{-2\delta_0} \sum_{k=-\infty}^{\infty} r_k r_{k-n}^* \left[1 + (\delta_0 - \delta_k) + (\delta_0 - \delta_{k-n}) + i(\varphi_{k-n} - \varphi_k) \right]. \quad (3.17)$$

Le signal détecté dépend donc à la fois de l'absorption et de la dispersion du milieu. Au niveau de l'absorption, c'est la différence entre l'atténuation de la porteuse optique ω_0 et des raies latérales ω_k et ω_{k-n} qui intervient. Pour la dispersion, c'est la différence de phase entre les deux raies ω_k et ω_{k-n} qui apparaît. Lorsque le déphasage Ψ entre les modulations IM et FM vaut 0 ou -180° , les coefficients r_k sont réels d'après (3.6.b). Les termes en phase sont alors liés uniquement à l'absorption du milieu

$$\text{Re}(Z) = e^{-2\delta_0} \sum_{k=-\infty}^{\infty} r_k r_{k-n} \left[1 + (\delta_0 - \delta_k) + (\delta_0 - \delta_{k-n}) \right], \quad (3.18)$$

tandis que les termes en quadrature sont liés à sa dispersion

$$\text{Im}(Z) = e^{-2\delta_0} \sum_{k=-\infty}^{\infty} r_k r_{k-n} (\varphi_{k-n} - \varphi_k). \quad (3.19)$$

Il y a cependant une légère influence de l'absorption sur l'amplitude des signaux en quadrature, par l'intermédiaire du terme $e^{-2\delta_0}$. Dans le cas général où $\Psi \neq 0$, les signaux en phase et en quadrature contiennent chacun des contributions de l'absorption et de la dispersion.

b) Application à la méthode FMS

La méthode *FMS* nécessite une fréquence de modulation très élevée pour que la condition $x_m > 1$ soit remplie, surtout lorsqu'elle s'applique à la mesure de traces de gaz à des pressions proches de la pression atmosphérique, où les raies d'absorption ont une largeur de quelques GHz. Pour de telles fréquences, l'indice de modulation est faible (voir le §2.5.1) et seules quelques raies latérales sont créées dans le spectre du laser. La méthode *FMS* fait habituellement usage d'un indice de modulation $\beta \ll 1$, de sorte que le spectre de modulation n'est constitué que d'une paire de raies latérales, déphasées de 180° , autour de la porteuse optique [4, 6-8]

$$r_0 \equiv 1; \quad r_{\pm 1} \equiv \frac{M}{4} \mp \frac{\beta}{2} e^{\pm i\Psi}; \quad r_{\pm n} \equiv 0 \text{ pour } n > 1. \quad (3.20)$$

Dans cette configuration, illustrée schématiquement dans la Figure 3.2, seul le signal à la fréquence de modulation ω est significatif

$$I_\omega = I_0 \left[2\text{Re}(Z) \cos \Phi_1 + 2\text{Im}(Z) \sin \Phi_1 \right] \cos(\omega t + \Phi_1), \quad (3.21.a)$$

$$\text{avec } Z = e^{-2\delta_0} \left\{ \frac{M}{4} (2 + 2\delta_0 - \delta_1 - \delta_{-1}) + \frac{\beta}{2} (\delta_1 - \delta_{-1}) e^{i\Psi} \right. \\ \left. - i \frac{M}{4} (\varphi_1 - \varphi_{-1}) + i \frac{\beta}{2} [(\varphi_1 - \varphi_0) - (\varphi_0 - \varphi_{-1})] e^{i\Psi} \right\}. \quad (3.21.b)$$

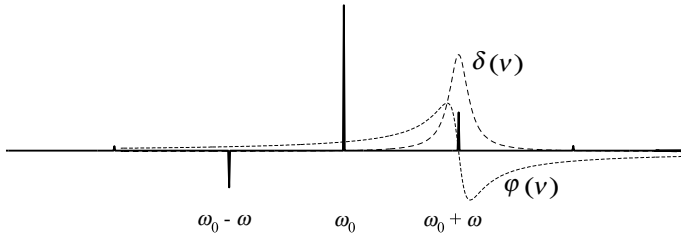


Fig. 3.2 Illustration schématique de la méthode *FMS* dans le domaine fréquentiel. Le spectre d'amplitude du champ électrique est constitué de deux raies latérales autour de la porteuse optique. L'atténuation $\delta(\nu)$ et la dispersion $\varphi(\nu)$ associées à une raie d'absorption lorentzienne sont également représentées.

En déplaçant le spectre de modulation à travers la raie d'absorption, des résonances d'absorption ou de dispersion apparaissent chaque fois qu'une des bandes latérales de modulation subit une atténuation ou un déphasage (voir la Figure 3.3). Comme mentionné précédemment, le signal en phase est lié uniquement à l'absorption du milieu lorsque $\Psi = 0$ ou -180° . Dans ce cas, ce signal est constitué de deux pics principaux, de signe opposé, dont la forme est similaire à celle de la raie d'absorption. Ces résonances apparaissent respectivement lorsque les bandes latérales supérieure et inférieure sont atténuées par la raie d'absorption. Un autre pic, dû à la modulation IM, apparaît également lorsque la porteuse optique est atténuée. Comme il est proportionnel à l'indice M , d'après (3.21), et que $M \ll \beta$, ce pic est nettement plus faible que les deux autres.

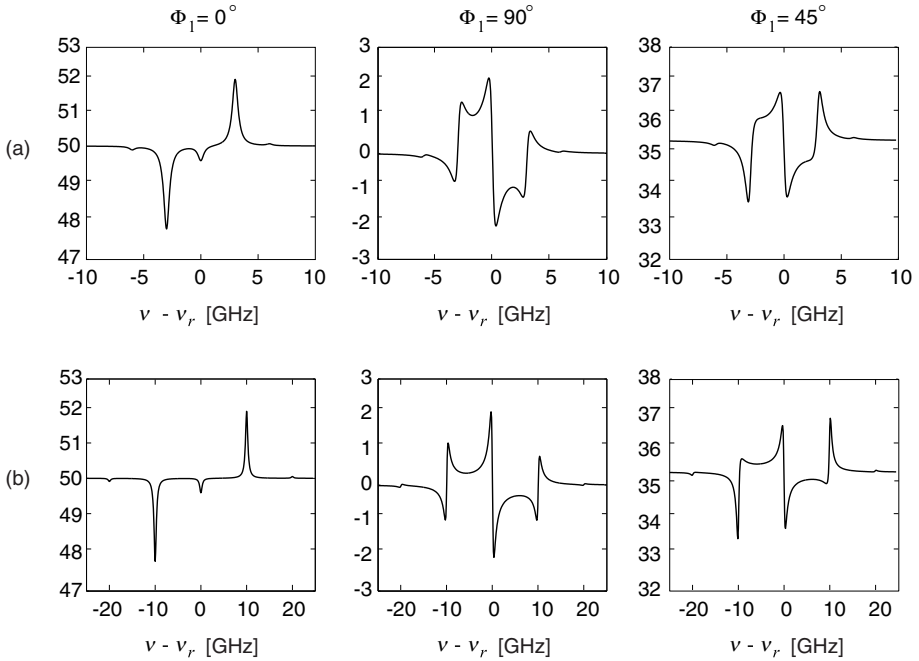


Fig. 3.3 Forme des signaux *FMS* en phase, en quadrature et pour une phase de détection Φ_n intermédiaire; $f = 3$ GHz (a) et 10 GHz (b); $\Delta\nu_r = 0.3$ GHz; $\beta = 0.5$; $M = 0.1$; $\Psi = -180^\circ$.

Le signal en quadrature est constitué de trois fonctions de dispersion, qui apparaissent chaque fois qu'une des raies spectrales subit un déphasage associé à la raie d'absorption. Ces résonances sont moins bien résolues que celles du signal en

phase, car elles se recouvrent partiellement¹. Elles deviennent mieux visibles lorsque l'espacement entre les bandes latérales de modulation augmente, comme cela apparaît dans la Figure 3.3(b).

Finalement, pour une phase de détection Φ_1 intermédiaire, le signal est une superposition de fonctions d'absorption et de dispersion.

3.3.3. Influence de divers paramètres sur les signaux *FMS*

Les signaux *FMS* ont été calculés dans le cas d'une raie d'absorption lorentzienne à partir des expressions (3.14) et (3.15), en tenant compte de (3.9) et (3.10). L'influence de différents paramètres sur ces signaux a été analysée. On s'intéresse plus particulièrement à l'effet des indices de modulation M et β , au déphasage Ψ entre les modulations IM et FM et à la phase de détection Φ_1 des signaux.

a) Influence de la modulation IM

Pour une modulation FM pure ($M=0$), les signaux en phase et en quadrature sont nuls en absence de substance absorbante². Cette propriété n'est plus valable en présence d'une modulation combinée IM-FM. Dans ce cas en effet, le signal *FMS* présente un niveau de base I_{ω}^{RAM} non-nul, même en absence d'absorption

$$I_{\omega}^{RAM} = I_0 M \cos \Phi_1 . \quad (3.22)$$

Ce niveau constant est dû à la modulation d'intensité résiduelle du laser et est nommé signal *RAM* (pour "*Residual Amplitude Modulation*"). Alors que le signal *RAM* s'annule pour la composante en quadrature, il croît linéairement avec M pour le signal en phase. Ceci limite par conséquent la sensibilité de la méthode *FMS* pour la mesure de faibles absorptions, puisqu'un offset se superpose au signal à mesurer.

Par contre, le niveau de base *RAM* est nul pour une détection à une harmonique supérieure de la fréquence de modulation, puisque la modulation d'intensité du laser n'a lieu qu'à la fréquence ω

$$I_{n\omega}^{RAM} = 0 \text{ pour } n \geq 2 . \quad (3.23)$$

¹ La fonction de dispersion est beaucoup plus étendue que la raie d'absorption.

² Ceci apparaît clairement en posant $\delta = \varphi = 0$ dans (3.14) et en utilisant $\sum_{k=-\infty}^{\infty} J_{k-j}(\beta) J_{k-j'}(\beta) = \delta_{jj'}$.

b) Influence de la modulation FM

Dans le cas où $\beta \ll 1$, l'amplitude des deux bandes latérales de modulation croît linéairement avec β selon (3.20) et les signaux *FMS* en phase et en quadrature augmentent en conséquence.

Lorsque $\beta > 1$, des bandes latérales d'ordres plus élevés sont créées dans le spectre de modulation (en $\omega_0 \pm k\omega$). Des résonances d'absorption et de dispersion apparaissent respectivement dans les signaux en phase et en quadrature¹ chaque fois qu'une de ces bandes latérales interagit avec la raie d'absorption. En négligeant la modulation IM, l'amplitude de ces résonances vaut respectivement [9]

$$s_{k,p} = -\delta_k \frac{4k}{\beta} J_k^2(\beta) \quad \text{et} \quad s_{k,q} = 4\phi_k J_k(\beta) J'_k(\beta), \quad (3.24)$$

pour les signaux en phase (absorption) et en quadrature (dispersion). La Figure 3.4 illustre l'évolution des signaux *FMS* lorsque l'indice β augmente. Le signal en phase est constitué de résonances d'absorption dont le signe est fixe, positif pour $k < 0$ et négatif pour $k > 0$, quel que soit β . Par contre, le signal en quadrature est constitué de résonances de dispersion dont le signe peut varier selon la valeur de β et k .

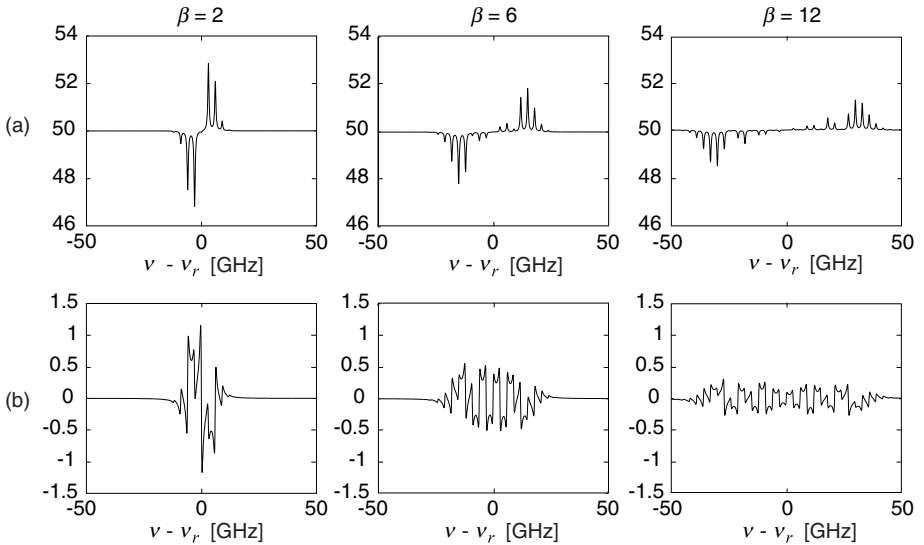


Fig. 3.4 Effet de l'augmentation de l'indice de modulation β sur les signaux *FMS* en phase (a) et en quadrature (b); $f = 3$ GHz; $\Delta\nu_r = 0.3$ GHz; $M = 0.1$; $\Psi = -180^\circ$.

¹ On considère ici le cas où $\Psi = -180^\circ$ pour simplifier.

L'amplitude $s_{1, \text{ampl}}$ des signaux *FMS* est représentée dans la Figure 3.5 en fonction de l'indice β . Les signaux maximum sont obtenus en $\beta = 1.36$ pour le signal d'absorption (en phase) et $\beta = 1.08$ pour le signal de dispersion (en quadrature). Pour $\beta \gg 1$, le signal de dispersion diminue beaucoup plus rapidement que celui d'absorption. Ceci provient du fait que les résonances d'absorption n'interagissent pas entre elles dans le signal en phase (lorsque $x_m \gg 1$), tandis que les résonances de dispersion ont tendance à s'annuler partiellement dans le signal en quadrature. En effet, ces dernières sont beaucoup plus larges que les résonances d'absorption et se recouvrent partiellement. De plus, deux résonances de dispersion adjacentes peuvent avoir un signe opposé, alors que celles d'absorption ont le même signe.

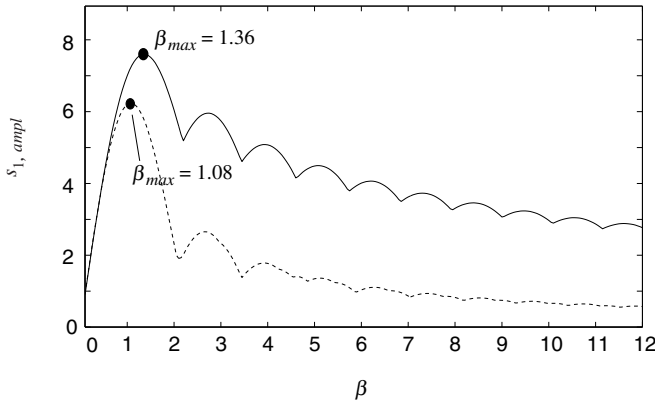


Fig. 3.5 Amplitude des signaux *FMS* en phase (trait plein) et en quadrature (traitillé) en fonction de l'indice β ; $f = 3$ GHz; $\Delta\nu_r = 0.3$ GHz; $M = 0.1$; $\Psi = -180^\circ$.

c) Influence de la phase de détection

Dans le cas général où $\Psi \neq 0^\circ$ ou -180° , les signaux en phase et en quadrature contiennent chacun des contributions dues à l'absorption et à la dispersion de l'échantillon, ce qui complique leur interprétation (voir la Figure 3.6). Lorsque $M \ll \beta$ (ce qui est généralement le cas en pratique), il existe cependant des phases de détection $\Phi_{n, \text{abs}}$ et $\Phi_{n, \text{disp}}$ pour lesquelles les signaux sont quasiment identiques à ceux d'absorption et de dispersion pures obtenus dans le cas où $\Psi = 0^\circ$ ou -180°

$$\Phi_{n, \text{abs}} = n\Psi + k\pi \quad \text{et} \quad \Phi_{n, \text{disp}} = n\Psi + (2k+1)\frac{\pi}{2}. \quad (3.25)$$

La seule différence apparaît dans le niveau de base des signaux (comparer les Figures 3.3(a) et 3.6(b)). En particulier, le signal de dispersion à la fréquence f

présente un niveau de base non nul, dû à la modulation d'intensité résiduelle. Pour une détection à une harmonique supérieure de la fréquence de modulation, on retrouve par contre un signal de dispersion pure (avec un niveau de base nul) pour la phase de détection $\Phi_{n, disp}$ donnée par (3.25), puisque le signal *RAM* est nul dans ce cas.

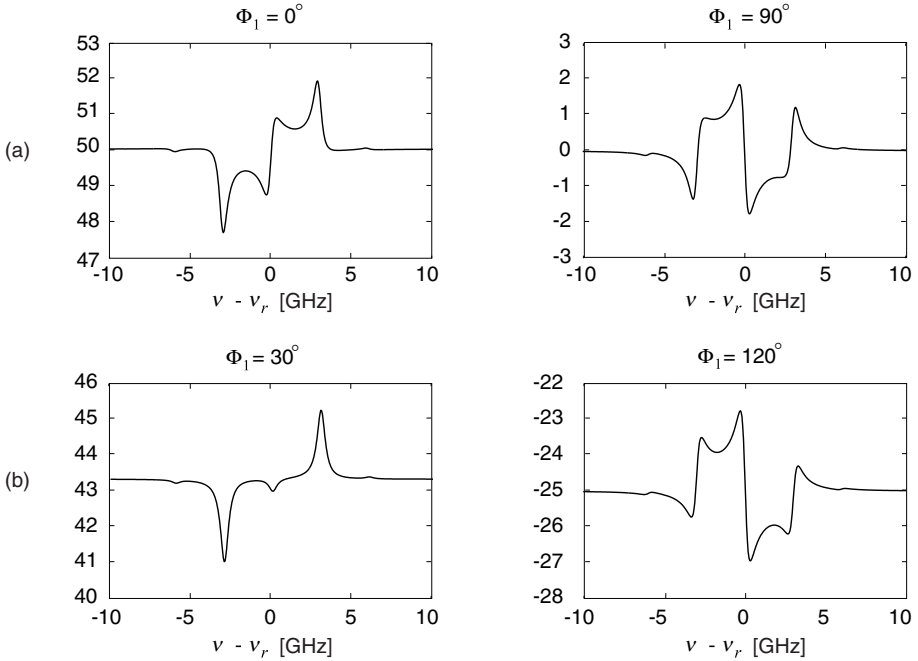


Fig. 3.6 Forme des signaux *FMS* dans le cas où $\Psi \neq 0$ ou -180° ; $f = 3$ GHz; $\Delta\nu_r = 0.3$ GHz; $\beta = 0.5$; $M = 0.1$; $\Psi = -150^\circ$. (a) Signaux en phase et en quadrature ; (b) signaux pour les phases de détection $\Phi_{1, abs} = 30^\circ$ et $\Phi_{1, disp} = 120^\circ$.

L'évolution de l'amplitude $s_{1, ampl}$ du signal *FMS* en fonction de la phase de détection, illustrée dans la Figure 3.7, dépend fortement de l'indice β :

- lorsque $\beta \ll 1$, l'amplitude du signal *FMS* présente deux maxima. Le premier est atteint pour la phase $\Phi_{1, disp}$ correspondant au signal de dispersion pure, tandis que le second est généralement obtenu pour une phase de détection légèrement inférieure à celle correspondant au signal d'absorption pure, $\Phi_{1, abs}$. Dans le cas où $x_m \gg 1$, ce second maximum est

cependant obtenu exactement pour la phase $\Phi_{1,abs}$ et les deux maxima ont la même amplitude¹.

- Lorsque $\beta \approx 1$, le premier maximum correspond toujours au signal de dispersion pure, mais son amplitude diminue fortement. Le second maximum se rapproche de la phase de détection correspondant au signal d'absorption pure.
- Lorsque $\beta \gg 1$, l'amplitude du signal ne présente plus qu'un seul maximum et un minimum. Le maximum $\Phi_{1,max}$ correspond au signal d'absorption pure, tandis que le minimum $\Phi_{1,min}$ correspond au signal de dispersion pure. D'après (3.25),

$$\Phi_{1,max} = \Phi_{1,abs} = \Psi + k\pi, \quad (3.26)$$

$$\Phi_{1,min} = \Phi_{1,disp} = \Psi + (2k+1)\frac{\pi}{2}. \quad (3.27)$$

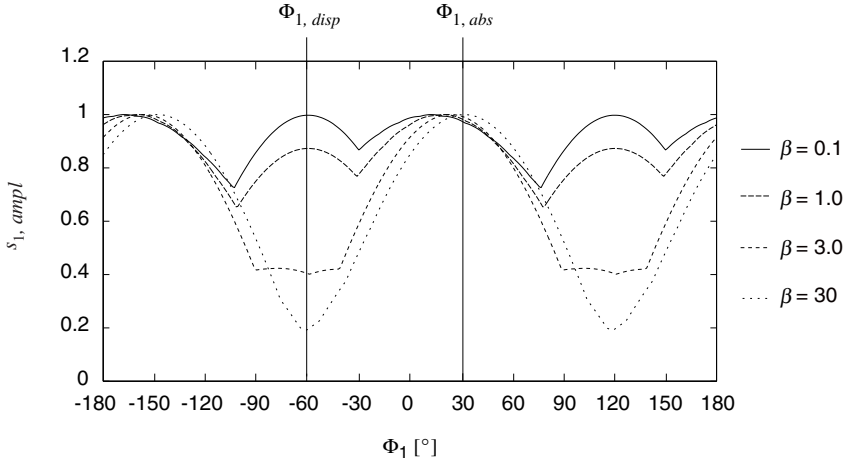


Fig. 3.7 Amplitude normalisée du signal *FMS* en fonction de la phase de détection Φ_1 pour différentes valeurs de l'indice de modulation β . Les phases de détection $\Phi_{1,abs}$ et $\Phi_{1,disp}$ correspondant aux signaux d'absorption et de dispersion pures sont également indiquées; $f = 10$ GHz; $\Delta\nu_r = 1$ GHz; $M = 0$; $\Psi = -150^\circ$.

¹ Ceci découle de (3.24). En effet, pour $\beta \ll 1$, seules les résonances correspondant à $k=1$ apparaissent et leur amplitude est donnée par $s_{1,p} = s_{1,q} = -2\delta_0 J_0(\beta) J_1(\beta) + O(\beta^2)$.

3.3.4. Passage de la méthode *FMS* à la méthode *WMS*

Le spectre de modulation d'un laser est généralement dominé par la modulation FM. La modulation IM ne provoque qu'une légère distorsion du spectre par rapport au cas de la modulation FM pure¹. Deux paramètres définissent donc principalement le spectre de modulation d'un laser: la fréquence ω et l'indice β . La Figure 3.8 illustre schématiquement les quatre types de spectres qui peuvent être obtenus selon l'ordre de grandeur de ces paramètres.

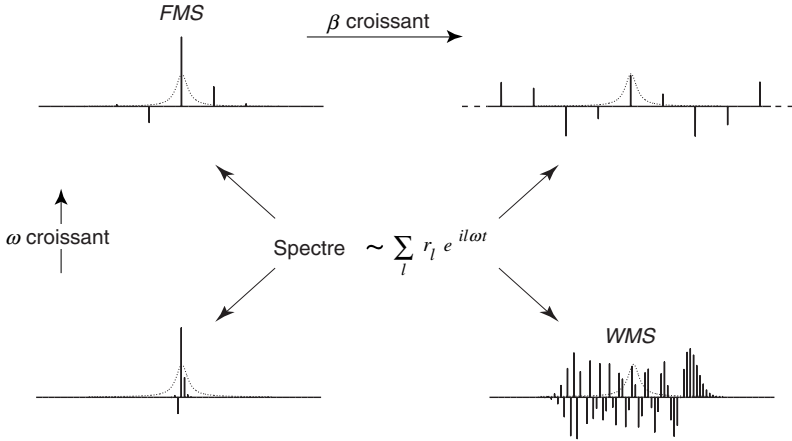


Fig. 3.8 Allure schématique du spectre de modulation d'un laser. En passant de gauche à droite, le nombre de bandes latérales augmente, car β croît. En passant de bas en haut, l'espacement des bandes latérales augmente.

L'évolution des signaux d'absorption et de dispersion est représentée dans la Figure 3.9 en fonction de la fréquence normalisée x_m et de l'indice β . Tous les autres paramètres sont gardés constants. La méthode *FMS* est caractérisée par $x_m > 1$ et $\beta \ll 1$: la raie d'absorption interagit avec une seule bande latérale à la fois. Dans ce cas, l'amplitude des signaux obtenus est indépendante de x_m (tant que $x_m > 1$). Au contraire, la méthode *WMS* utilise des fréquences de modulation beaucoup plus faibles que la largeur de la raie d'absorption ($x_m \ll 1$). Un très grand nombre de bandes latérales interagit donc en même temps avec la raie d'absorption et $\beta \gg 1$. Dans ce cas, le signal d'absorption dépend de x_m . Par contre, il reste constant pour une valeur donnée du produit $\beta \cdot x_m$. Le paramètre $m = \beta \cdot x_m$ joue donc un rôle

¹ L'effet le plus marquant de la modulation IM est de créer une asymétrie dans le spectre, mais sans en modifier la largeur.

primordial dans la méthode *WMS*, plus que les paramètres β et x_m individuellement. Ceci apparaît clairement dans la Figure 3.9, puisque le signal est constant sur les diagonales de la figure (lorsque $x_m < 1$). Quant au signal de dispersion, il devient extrêmement faible dès que $\beta \gg 1$ ou que $x_m < 1$.

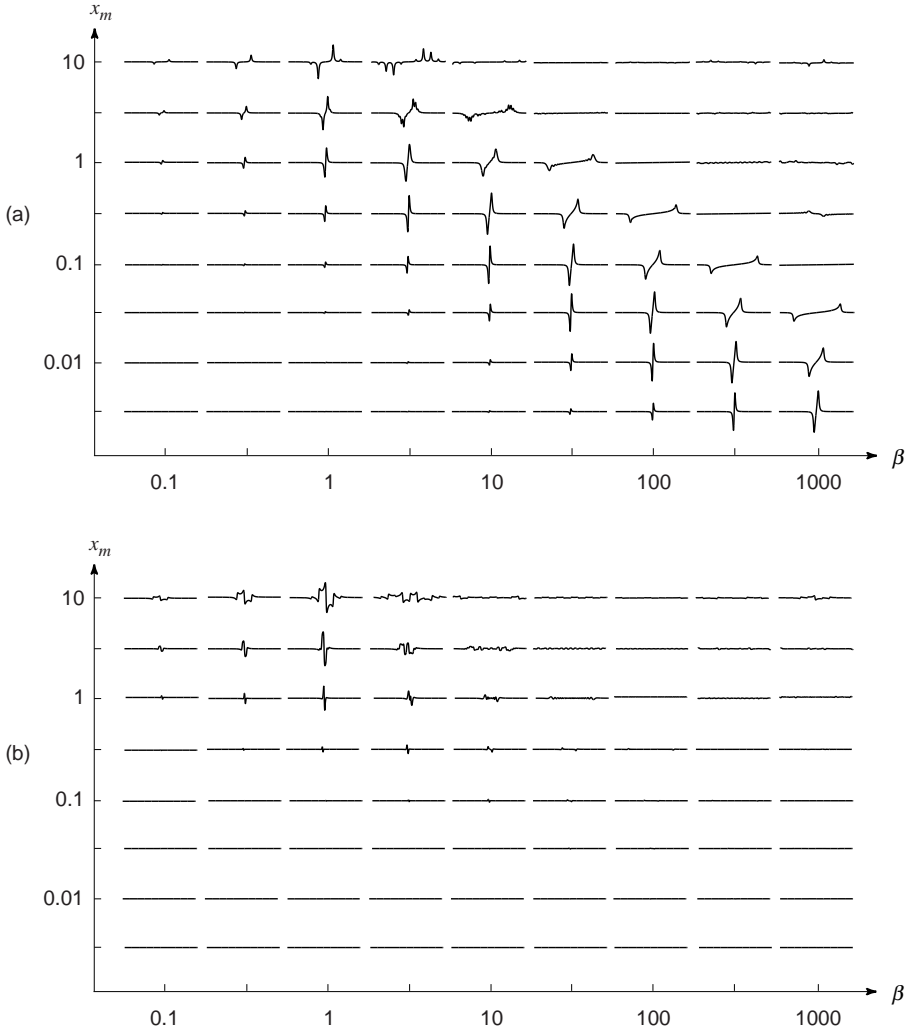


Fig. 3.9 Evolution des signaux *FMS* d'absorption (a) et de dispersion (b) en fonction de x_m et β ; $\Delta\nu_r = 1$ GHz ; $M = 0$; $\Psi = -180^\circ$. Chaque courbe a les mêmes échelles verticale et horizontale (de $-30 \Delta\nu_r$ à $+30 \Delta\nu_r$).

Les méthodes *FMS* et *WMS* représentent donc deux cas limites de la théorie générale présentée dans le §3.3.2(a). Le passage de l'une à l'autre se fait en deux étapes:

- i) Augmentation de l'indice β . Le nombre de résonances d'absorption et de dispersion dans les signaux en phase et en quadrature augmente en conséquence (voir la Figure 3.4). Le signal de dispersion devient alors beaucoup plus faible que celui d'absorption (voir aussi les Figures 3.5 et 3.7).
- ii) Diminution de la fréquence de modulation ω . Les bandes latérales de modulation se rapprochent et les résonances d'absorption et de dispersion en font de même dans les signaux *FMS*. La Figure 3.10 illustre plus en détail l'évolution des signaux lorsque ω augmente. Les résonances se recouvrent, de sorte que les pics individuels ne sont plus distinguables, mais seule leur enveloppe subsiste. Le signal prend alors l'allure d'une dérivée de la raie d'absorption (voir le §3.4.2 pour une explication plus détaillée).

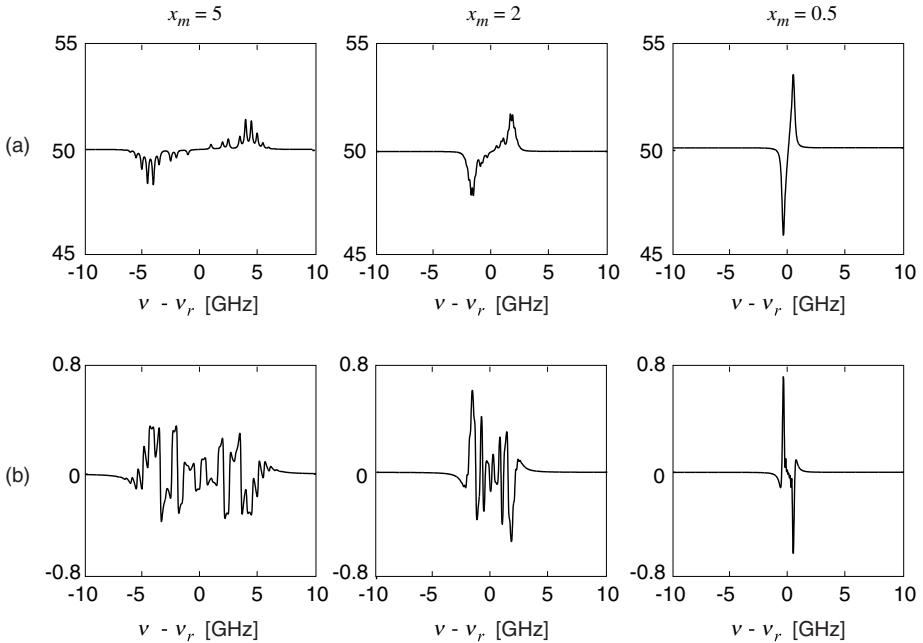


Fig. 3.10 Effet de la diminution de la fréquence de modulation sur les signaux *FMS* en phase (a) et en quadrature (b); $\Delta\nu_r = 0.1$ GHz; $\beta = 10$; $M = 0.1$; $\Psi = -180^\circ$.

Le comportement des signaux d'absorption et de dispersion est très différent lorsque ω diminue, comme le montre la Figure 3.11. Alors que leur amplitude est comparable lorsque $x_m \gg 1$, le signal de dispersion décroît beaucoup plus rapidement que celui d'absorption pour $x_m \ll 1$. Dans ce cas, leur rapport est en effet approximativement donné par

$$\frac{s_{1,abs}}{s_{1,disp}} \cong 0.9 x_m^{-1} . \quad (3.28)$$

La raison à cela apparaît dans l'expression générale (3.14) des signaux à la fréquence $n\omega$. Chaque élément de la somme fait intervenir une paire de termes d'absorption de même signe $(-\delta_k - \delta_{k-n})$ et une paire de termes dispersifs de signe opposé $(\varphi_{k-n} - \varphi_k)$. Lorsque la fréquence de modulation diminue, l'absorption et la dispersion subies par les bandes latérales de modulation ω_k et ω_{k-n} deviennent comparables. La contribution des termes d'absorption reste importante, puisqu'ils s'ajoutent, mais la différence de dispersion tend à s'annuler.

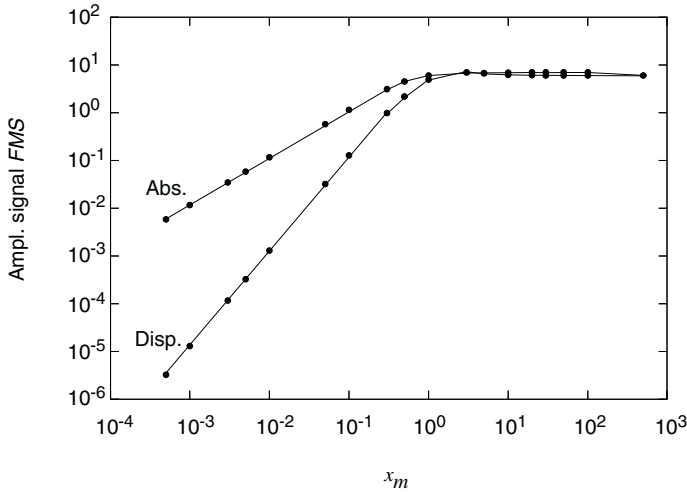


Fig. 3.11 Amplitude des signaux d'absorption et de dispersion en fonction de la fréquence normalisée x_m ; $\Delta\nu_r = 1$ GHz; $\beta = 1$; $M = 0$; $\Psi = -180^\circ$.

3.4. Méthode WMS

Cette technique est nommée de différentes façons dans la littérature. Les termes *WMS* ("Wavelength Modulation Spectroscopy"), *TILDAS* ("Tunable Infrared Laser Diode Absorption Spectroscopy") ou *TDLAS* ("Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy") représentent tous la même méthode.

3.4.1. Principe

Dans la méthode *WMS*, le laser est modulé à une fréquence beaucoup plus faible que la largeur de la raie d'absorption. Comme cette dernière est de quelques GHz à pression atmosphérique, la fréquence de modulation est généralement située dans les kHz, bien qu'une fréquence de quelques MHz soit parfois utilisée [10]. L'indice de modulation de fréquence est par conséquent très élevé ($\beta \approx 10^5 - 10^6$). Un nombre considérable de bandes latérales de modulation interagit simultanément avec la raie d'absorption. Bien que la théorie générale développée au §3.3.2 s'applique encore dans ce cas, son utilisation est rendue impossible par le nombre extrêmement élevé de termes apparaissant dans l'expression des signaux détectés (voir par exemple l'expression (3.17)). Même une simulation numérique de ces signaux nécessite des puissances de calcul élevées et est difficilement réalisable.

Par conséquent, une approche différente est généralement prise pour déterminer les signaux obtenus pour la méthode *WMS* [9]. Ce modèle utilise directement la fréquence instantanée du laser,

$$\nu(t) = \nu_0 - \beta f \cos(\omega t + \Psi) , \quad (3.29)$$

sans passer par le domaine fréquentiel. Ce développement est basé sur une représentation en intensité de l'onde optique, contrairement à la théorie générale présentée au §3.3.2 qui faisait appel au champ électrique (modèle en amplitude). Aucune information de phase (dispersion du milieu) ne peut donc être prise en compte dans ce modèle et seule l'absorption est considérée. Ceci est cependant totalement justifié puisque, pour les fréquences généralement utilisées ($x_m \approx 10^{-5}$), le signal de dispersion est environ 5 ordres de grandeur inférieur au signal d'absorption selon (3.28).

En présence d'une raie d'absorption, la modulation FM du laser est convertie en une modulation IM, qui est mesurée après la cellule à l'aide d'un photodétecteur (voir la Figure 3.12). Un amplificateur synchrone mesure l'amplitude des signaux aux différentes harmoniques de la fréquence de modulation lorsque la longueur d'onde du laser est déplacée lentement à travers la raie d'absorption à l'aide d'une rampe de

courant à basse fréquence (quelques Hz). Il sera montré dans le §3.4.2 que le signal obtenu à la $n^{\text{ième}}$ harmonique est approximativement proportionnel à la $n^{\text{ième}}$ dérivée de la raie d'absorption, d'où le nom de spectroscopie dérivative parfois donné à cette méthode.

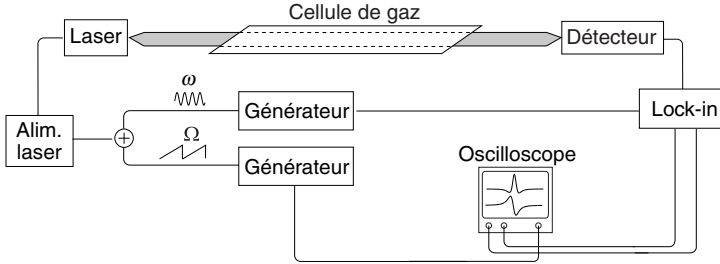


Fig. 3.12 Schéma de principe de la spectroscopie par modulation de longueur d'onde.

3.4.2. Spectroscopie dérivative

La relation entre le signal détecté à la $n^{\text{ième}}$ harmonique de la fréquence de modulation et la $n^{\text{ième}}$ dérivée de la raie d'absorption peut être démontrée exactement dans le cas d'une faible absorbance ($\alpha L \ll 1$) et d'une modulation de fréquence pure, c'est-à-dire en négligeant la modulation d'intensité ($I(t) = I_0$; $\Psi = 0$). Pour cela, on exprime la fréquence optique en fonction de la largeur $\Delta\nu_r$ de la raie d'absorption considérée, en introduisant la fréquence normalisée

$$x = (\nu - \nu_r) / \Delta\nu_r, \quad (3.30)$$

où ν_r est la fréquence centrale de la raie. La modulation de fréquence du laser est alors décrite par :

$$x = x_0 - m \cos \omega t, \quad (3.31.a)$$

$$\text{où } m = \beta f / \Delta\nu_r = \beta x_m \quad (3.31.b)$$

est un nouvel indice de modulation FM, normalisé par rapport à la largeur de la raie d'absorption. L'importance de ce paramètre est déjà apparue précédemment, puisqu'il a été montré que les signaux WMS ne dépendaient que de m , et non pas de β ou de x_m de façon individuelle (voir la Figure 3.9).

L'intensité transmise à travers le milieu à mesurer est donnée dans le cas d'une faible absorbance par

$$I(x_0 - m \cos \omega t) \cong I_0 [1 - \alpha(x_0 - m \cos \omega t)L]. \quad (3.32)$$

Le développement de Taylor de (3.32) donne

$$\begin{aligned}
 I(x) &= I(x_0) + \sum_n \frac{(-1)^n}{n!} \frac{d^n I}{dx^n} \Big|_{x_0} m^n \cos^n \omega t \\
 &= I(x_0) - I_0 L \sum_n \frac{(-1)^n}{n!} \frac{d^n \alpha}{dx^n} \Big|_{x_0} m^n \cos^n \omega t .
 \end{aligned} \quad (3.33)$$

Cette formule peut être transformée en exprimant les termes du type $\cos^n \omega t$ en fonction de $\cos(n\omega t)$ à l'aide de relations trigonométriques

$$\begin{aligned}
 I(x) &= I(x_0) - I_0 L \sum_{k=1}^{\infty} \left[\sum_{n=k}^{\infty} \frac{\varepsilon_k}{2^{2n}} \frac{1}{[n-k]! [n+k]!} \frac{d^{2n} \alpha}{dx^{2n}} \Big|_{x_0} m^{2n} \right] \cos 2k\omega t \\
 &\quad + I_0 L \sum_{k=1}^{\infty} \left[\sum_{n=k}^{\infty} \frac{\varepsilon_k}{2^{2n-1}} \frac{1}{[n-k]! [n+k-1]!} \frac{d^{2n-1} \alpha}{dx^{2n-1}} \Big|_{x_0} m^{2n-1} \right] \cos(2k-1)\omega t , \quad (3.34)
 \end{aligned}$$

où $\varepsilon_0=1$ et $\varepsilon_k=2$ pour $k \geq 1$. Dans le cas d'une faible amplitude de modulation ($m \ll 1$), le terme d'ordre le plus bas domine à l'intérieur de chaque crochet, ce qui donne

$$\begin{aligned}
 I(x) &= I(x_0) - I_0 L \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_k}{2^{2k}} \frac{1}{(2k)!} \frac{d^{2k} \alpha}{dx^{2k}} \Big|_{x_0} m^{2k} \cos 2k\omega t \\
 &\quad + I_0 L \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\varepsilon_k}{2^{2k-1}} \frac{1}{(2k-1)!} \frac{d^{2k-1} \alpha}{dx^{2k-1}} \Big|_{x_0} m^{2k-1} \cos(2k-1)\omega t . \quad (3.35)
 \end{aligned}$$

L'amplitude des signaux détectés aux premières harmoniques de la fréquence de modulation est alors donnée par

$$S_1 = -I_0 L \frac{d\alpha}{dx} \Big|_{x_0} (-m) , \quad (3.36.a)$$

$$S_2 = -I_0 L \frac{d^2 \alpha}{dx^2} \Big|_{x_0} \frac{m^2}{4} , \quad (3.36.b)$$

$$S_3 = -I_0 L \frac{d^3 \alpha}{dx^3} \Big|_{x_0} \frac{-m^3}{24} . \quad (3.36.c)$$

Ces signaux sont proportionnels aux dérivées successives de la raie d'absorption et à la $n^{\text{ième}}$ puissance de l'indice m . Cette relation simple entre signaux et dérivées de la raie d'absorption n'est valable strictement que dans le cas d'une modulation de

fréquence pure et pour de petites amplitudes de modulation. Or cette méthode est rarement utilisée dans ces conditions, puisque les signaux d'amplitude maximum sont atteints pour des valeurs plus élevées de l'indice m (voir le §3.4.4). Dans ce cas, les termes d'ordre supérieur ne sont plus négligeables et des dérivées plus élevées contribuent au signal à la $n^{\text{ième}}$ harmonique. Ceci provoque une distorsion du signal par rapport à la $n^{\text{ième}}$ dérivée de la raie, qui augmente avec m . Dans le cas plus général d'une modulation combinée IM-FM, la situation devient plus complexe car il n'y a plus une relation linéaire entre l'intensité détectée $I(x)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(x)$, puisque I_0 n'est plus constant. Une expression analytique exacte des signaux sera cependant obtenue au §3.4.3 dans le cas d'une raie d'absorption de forme lorentzienne.

3.4.3. Expression générale des signaux pour une modulation combinée IM-FM

Les signaux obtenus aux différentes harmoniques de la fréquence de modulation peuvent être déterminés analytiquement dans le cas général d'une modulation combinée IM-FM en considérant une raie d'absorption de forme lorentzienne. Cette restriction est peu contraignante puisque dans des conditions de pression standards (proche de la pression atmosphérique), les raies d'absorption sont très bien approximées par un profil lorentzien (voir le §1.6.2).

Le développement présenté ici se base sur le modèle obtenu par Arndt [11] pour une modulation de fréquence pure. Il est généralisé au cas d'une modulation combinée avec un déphasage entre les modulations IM et FM. Cette généralisation se fait en deux étapes. On commence par considérer le cas de la modulation FM pure [11], puis on introduit des paramètres supplémentaires décrivant la modulation d'intensité. La distorsion des signaux par rapport au cas de la modulation FM sera mise en évidence, notamment l'influence du déphasage Ψ entre les modulations IM et FM.

a) Modulation FM

On considère un milieu présentant une raie d'absorption décrite par une fonction $g(x)$, où x représente la fréquence normalisée. La transmission à travers ce milieu est donnée, sous la condition de faible absorbance a , par

$$t_0(x) = I_0 [1 - a(x)] , \quad (3.37)$$

$$\text{où } a(x) = LNSg(x) . \quad (3.38)$$

En présence d'une modulation FM pure, le signal instantané détecté à la sortie du milieu vaut

$$s(x) = t_0(x_0 - m \cos \omega t) . \quad (3.39)$$

La transformée de Fourier de $s(x)$ est donnée par

$$S(y) = \int dx s(x) e^{-ixy} = \int dx_0 t_0(x_0 - m \cos \omega t) e^{-ix_0 y} , \quad (3.40)$$

ce qui peut se récrire comme

$$S(y) = e^{-imy \cos \omega t} \int dx_0 t_0(x_0) e^{-ix_0 y} = e^{-imy \cos \omega t} T_0(y) , \quad (3.41)$$

où $T_0(y)$ représente la transformée de Fourier de $t_0(x)$. Un développement en série du terme dépendant du temps donne

$$S(y) = T_0(y) \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^n \varepsilon_n J_n(my) \cos n\omega t , \quad (3.42)$$

avec $\varepsilon_0 = 1$ et $\varepsilon_n = 2$ pour $n \geq 1$. En prenant la transformée de Fourier inverse de $S(y)$, on trouve une nouvelle expression pour le signal détecté, qui met en évidence les contributions obtenues aux différentes harmoniques de la fréquence de modulation

$$s(x) = \sum_{n=0}^{\infty} s_n(x) \cos n\omega t \quad \text{avec} \quad s_n(x) = \frac{1}{2\pi} (-i)^n \varepsilon_n \int_{-\infty}^{\infty} dy J_n(my) T_0(y) e^{ixy} . \quad (3.43)$$

L'intégrale ci-dessus peut être évaluée analytiquement dans le cas d'une raie de forme lorentzienne

$$g(x) = \frac{1}{\pi \Delta V_r} \frac{1}{1+x^2} . \quad (3.44)$$

Dans ce cas en effet, on a [12]

$$T_0(y) = I_0 \left[2\pi \delta(y) - \frac{LNS}{\Delta V_r} e^{-|y|} \right] , \quad (3.45)$$

et on obtient pour les composantes aux différentes harmoniques de la fréquence de modulation

$$s_n(x) = I_0 \left\{ J_n(0) - \frac{a_0}{2} \left[(-i)^n \varepsilon_n \frac{\left[\sqrt{(1-ix)^2 + m^2} - (1-ix) \right]^n}{m^n \sqrt{(1-ix)^2 + m^2}} + c.c. \right] \right\} , \quad (3.46)$$

où $c.c.$ dénote le complexe conjugué et a_0 est l'absorbance au centre de la raie

$$a_0 = a(x=0) = LNS / (\pi \Delta \nu_r) . \quad (3.47)$$

Les signaux aux premières harmoniques s'écrivent ainsi

$$s_0(x) = I_0 \left[1 - a_0 \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{\sqrt{r+X}}{r} \right] , \quad (3.48.a)$$

$$s_1(x) = I_0 a_0 \left[-\text{sign}(x) \frac{\sqrt{2}}{m} \frac{|x| \sqrt{r+X} - \sqrt{r-X}}{r} \right] , \quad (3.48.b)$$

$$s_2(x) = I_0 a_0 \left[\frac{-4}{m^2} + \frac{\sqrt{2}}{m^2} \frac{(r+1-x^2)\sqrt{r+X} + 2|x|\sqrt{r-X}}{r} \right] , \quad (3.48.c)$$

$$s_3(x) = \frac{-I_0 a_0}{m^3} \left[16x + \frac{\sqrt{2} [x^3 - 3x(r+1)] \sqrt{r+X}}{r} \right. \\ \left. + \frac{\sqrt{2} \text{sign}(x) (1 - 3x^2 - 3r) \sqrt{r-X}}{r} \right] , \quad (3.48.d)$$

$$\text{où } X = 1 - x^2 + m^2 \text{ et } r = \sqrt{X^2 + 4x^2} . \quad (3.49)$$

Pour m petit, ces signaux se simplifient en des termes représentant exactement les dérivées successives de la raie lorentzienne $g(x)$

$$s_0(x) = I_0 \left[1 - \frac{a_0}{1+x^2} + O(m^2) \right] = I_0 [1 - LNS g(x)] , \quad (3.50.a)$$

$$s_1(x) = -I_0 a_0 \left[\frac{-2x}{(1+x^2)^2} (-m) + O(m^3) \right] = -I_0 LNS \frac{dg}{dx} (-m) , \quad (3.50.b)$$

$$s_2(x) = -I_0 a_0 \left[\frac{6x^2 - 2}{(1+x^2)^3} \frac{m^2}{4} + O(m^4) \right] = -I_0 LNS \frac{d^2 g}{dx^2} \frac{m^2}{4} , \quad (3.50.c)$$

$$s_3(x) = -I_0 a_0 \left[\frac{24x(1-x^2)}{(1+x^2)^4} \frac{(-m)^3}{24} + O(m^5) \right] = -I_0 LNS \frac{d^3 g}{dx^3} \frac{(-m)^3}{24} . \quad (3.50.d)$$

b) Modulation combinée IM-FM

On tient compte de la modulation IM du laser en introduisant une variation linéaire de l'intensité incidente (voir la Figure 3.13)

$$I_0(x) = I_0 [p \Delta \nu_r x + 1] . \quad (3.51)$$

I_0 est l'intensité au centre de la raie et la pente p décrit la variation de puissance du laser ($[1/\text{cm}^{-1}]$). Comme cette dernière diminue en fonction de la fréquence optique, le coefficient p est négatif. La lumière transmise à travers le milieu absorbant est donnée par

$$t(x) = I_0(x) [1 - a(x)] = I_0 [p \Delta \nu_r x + 1] [1 - a(x)] . \quad (3.52)$$

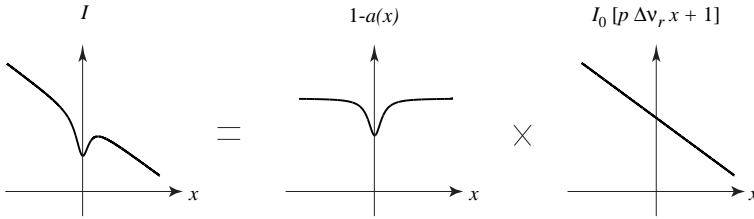


Fig. 3.13 La modulation IM du laser est prise en compte en multipliant la raie d'absorption par une variation linéaire de l'intensité I_0 .

Comme l'efficacité de la modulation FM dépend de la fréquence, le coefficient p a une valeur différente entre la modulation sinusoïdale à la fréquence angulaire $\omega = 2\pi f$ et la rampe à basse fréquence utilisée pour le balayage de la raie d'absorption. Deux coefficients distincts p_ω et p_Ω sont alors introduits pour décrire la variation de puissance du laser, où $\Omega = 2\pi F$ et F représente la fréquence de la rampe. Le signal détecté est alors donné par

$$s_{IM-FM}(x) = I_0 \left[p_\Omega \Delta \nu_r x_0 - p_\omega \Delta \nu_r m \cos \omega t + 1 \right] \left[1 - \frac{a_0}{1 + [x_0 - m \cos(\omega t + \Psi)]^2} \right] . \quad (3.53)$$

Par un réarrangement des termes, cette expression peut être décomposée en deux contributions

$$s_{IM-FM}(x) = s^{(1)}(x) + s^{(2)}(x) , \quad (3.54.a)$$

$$s^{(1)}(x) = I_0 \left[p_\Omega \Delta v_r \left[x_0 - m \cos(\omega t + \Psi) \right] \right] \left[1 - a_0 \frac{1}{1 + \left[x_0 - m \cos(\omega t + \Psi) \right]^2} \right] \quad (3.54.b)$$

$$s^{(2)}(x) = C I_0 \left[1 - a_0 \frac{1}{1 + \left[x_0 - m \cos(\omega t + \Psi) \right]^2} \right], \quad (3.54.c)$$

$$\text{où } C = 1 - 2 p_\Omega \Delta v_r m \sin \Psi / 2 \sin(\omega t + \Psi / 2) + (p_\Omega - p_\omega) \Delta v_r m \cos \omega t. \quad (3.54.d)$$

On introduit deux fonctions $g^{(1)}(x)$ et $g^{(2)}(x)$ telles que

$$g^{(1)}(x) = I_0 p_\Omega \Delta v_r x \left[1 - a_0 \frac{1}{1 + x^2} \right] = p_\Omega \Delta v_r x t_0(x), \quad (3.55)$$

$$g^{(2)}(x) = C I_0 \left[1 - a_0 \frac{1}{1 + x^2} \right] = C t_0(x), \quad (3.56)$$

où $t_0(x)$ représente le cas de la modulation FM pure selon (3.37). Le signal détecté est alors donné par

$$s_{IM-FM}(x) = g^{(1)}(x_0 - m \cos(\omega t + \Psi)) + g^{(2)}(x_0 - m \cos(\omega t + \Psi)). \quad (3.57)$$

Selon les propriétés des transformées de Fourier, on a

$$G^{(1)}(y) = p_\Omega \Delta v_r i \frac{dT_0(y)}{dy}, \quad (3.58)$$

où $T_0(y)$ est la transformée de Fourier de $t_0(x)$, donnée par (3.37). En suivant une procédure similaire à celle utilisée dans le cas de la modulation FM pure et en tenant compte des résultats (3.42), (3.43) et (3.45), on obtient finalement pour le cas de la modulation IM-FM

$$s_{IM-FM}(x) = I_0 \left[\sum_{n=0}^{\infty} s_{np}(x) \cos n\omega t - \sum_{n=0}^{\infty} s_{nq}(x) \sin n\omega t \right]. \quad (3.59)$$

L'amplitude des termes en phase et en quadrature à la fréquence $n\omega$ est donnée par

$$s_{np}(x) = I_{\Omega}(x) \cos n\Psi s_n(x) - p_{\Omega} \Delta v_r \frac{m}{2} \left(\frac{\varepsilon_n}{2} - \varepsilon_n + 1 \right) \cos n\Psi s_{n+1}(x) \\ - p_{\omega} \Delta v_r \frac{m}{2} \left[\left(\frac{2}{\varepsilon_{n-1}} \right) \cos[(n-1)\Psi] s_{n-1}(x) + (\varepsilon_n - 1) \cos[(n+1)\Psi] s_{n+1}(x) \right], \quad (3.60.a)$$

$$s_{nq}(x) = I_{\Omega}(x) \sin n\Psi s_n(x) - p_{\Omega} \Delta v_r \frac{m}{2} \left(\frac{\varepsilon_n}{2} - \varepsilon_n + 1 \right) \sin n\Psi s_{n+1}(x) \\ - p_{\omega} \Delta v_r \frac{m}{2} \left[\left(\frac{2}{\varepsilon_{n-1}} \right) \sin[(n-1)\Psi] s_{n-1}(x) + (\varepsilon_n - 1) \sin[(n+1)\Psi] s_{n+1}(x) \right], \quad (3.60.b)$$

$$\text{où } I_{\Omega}(x) = p_{\Omega} \Delta v_r x + 1, \quad (3.60.c)$$

et les fonctions $s_n(x)$, correspondant au cas de la modulation FM pure, sont données par (3.46) et (3.48). Les signaux aux premières harmoniques valent

$$\begin{cases} s_{1p}(x) = I_{\Omega}(x) \cos \Psi s_1(x) - p_{\omega} \Delta v_r \frac{m}{2} [2s_0(x) + \cos 2\Psi s_2(x)] \\ s_{1q}(x) = I_{\Omega}(x) \sin \Psi s_1(x) - p_{\omega} \Delta v_r \frac{m}{2} [\sin 2\Psi s_2(x)] \end{cases} \quad (3.61.a)$$

$$\begin{cases} s_{2p}(x) = I_{\Omega}(x) \cos 2\Psi s_2(x) - p_{\omega} \Delta v_r \frac{m}{2} [\cos \Psi s_1(x) + \cos 3\Psi s_3(x)] \\ s_{2q}(x) = I_{\Omega}(x) \sin 2\Psi s_2(x) - p_{\omega} \Delta v_r \frac{m}{2} [\sin \Psi s_1(x) + \sin 3\Psi s_3(x)] \end{cases} \quad (3.61.b)$$

$$\begin{cases} s_{3p}(x) = I_{\Omega}(x) \cos 3\Psi s_3(x) - p_{\omega} \Delta v_r \frac{m}{2} [\cos 2\Psi s_2(x) + \cos 4\Psi s_4(x)] \\ s_{3q}(x) = I_{\Omega}(x) \sin 3\Psi s_3(x) - p_{\omega} \Delta v_r \frac{m}{2} [\sin 2\Psi s_2(x) + \sin 4\Psi s_4(x)] \end{cases} \quad (3.61.c)$$

Dans le cas de faibles amplitudes de modulation ($m \ll 1$), le signal à la $n^{\text{ième}}$ harmonique n'est plus simplement proportionnel à la $n^{\text{ième}}$ dérivée (s_n) de la raie d'absorption, mais il fait également intervenir les dérivées d'ordres inférieur (s_{n-1}) et supérieur (s_{n+1}). Lorsque $p_{\Omega} = p_{\omega} = p$ et $\Psi = 0$, les signaux correspondent aux dérivées successives de la fonction $t(x)$ (raie d'absorption lorentzienne sur un fond linéaire)

$$s_{1p}(x) = \left\{ -LNS \left(p\Delta v_r x + 1 \right) \frac{dg}{dx} + p\Delta v_r \left[1 - LNSg(x) \right] \right\} (-m) + O(m^2) , \quad (3.62.a)$$

$$s_{2p}(x) = -LNS \left\{ \left(p\Delta v_r x + 1 \right) \frac{d^2g}{dx^2} + 2p\Delta v_r \frac{dg}{dx} \right\} \frac{m^2}{4} + O(m^3) , \quad (3.62.b)$$

$$s_{3p}(x) = -LNS \left\{ \left(p\Delta v_r x + 1 \right) \frac{d^3g}{dx^3} + 3p\Delta v_r \frac{d^2g}{dx^2} \right\} \frac{(-m)^3}{24} + O(m^4) . \quad (3.62.c)$$

Dans tous les autres cas, les signaux *WMS* ne sont plus directement proportionnels aux dérivées de la fonction $t(x)$. Ceci apparaîtra clairement dans les illustrations des signaux aux premières harmoniques qui seront présentées au §3.4.4.

Avec une détection synchrone, on ne mesure pas uniquement les signaux en phase ou en quadrature à la fréquence $n\omega$, mais plutôt à une phase de détection quelconque Φ_n , c'est-à-dire les signaux en $\cos(n\omega t + \Phi_n)$. Le signal à la $n^{\text{ième}}$ harmonique est ainsi donné par

$$s_{n,\Phi}(x) = I_0 \left[s_{np}(x) \cos \Phi_n + s_{nq}(x) \sin \Phi_n \right] . \quad (3.63)$$

Le développement présenté dans ce paragraphe permet d'obtenir une expression analytique exacte des signaux *WMS* dans le cas d'une modulation combinée IM-FM. Il est applicable au cas d'une raie d'absorption de forme lorentzienne, ce qui représente une excellente approximation de la réalité à pression atmosphérique. Pour des raies d'absorption décrites par d'autres types de fonctions (Gauss, Voigt), un calcul analytique similaire n'est pas possible. Une simulation des signaux peut cependant être effectuée en calculant numériquement l'expression (3.53), puis en prenant sa transformée de Fourier temporelle pour déterminer les signaux aux différentes harmoniques de la fréquence de modulation.

3.4.4. Analyse des signaux aux différentes harmoniques

Les signaux *WMS* ont été calculés dans le cas général d'une modulation IM-FM pour une raie lorentzienne à partir des expressions (3.61), (3.63) et (3.48). L'influence de différents paramètres sur ces signaux a été analysée. On s'est intéressé plus particulièrement à l'indice de modulation FM (m), à l'effet de la modulation IM (coefficients p_Ω et p_ω), au déphasage Ψ entre les modulations IM et FM et à la phase de détection Φ_n des signaux à la fréquence $n\omega$.

a) Influence de la modulation FM

La Figure 3.14 représente les signaux WMS aux trois premières harmoniques dans le cas d'une modulation FM pure. Les approximations obtenues pour m petit, correspondant aux dérivées de la raie d'absorption, sont également représentées. Les signaux aux harmoniques paires présentent une symétrie par rapport au centre de la raie, tandis que ceux aux harmoniques impaires sont antisymétriques.

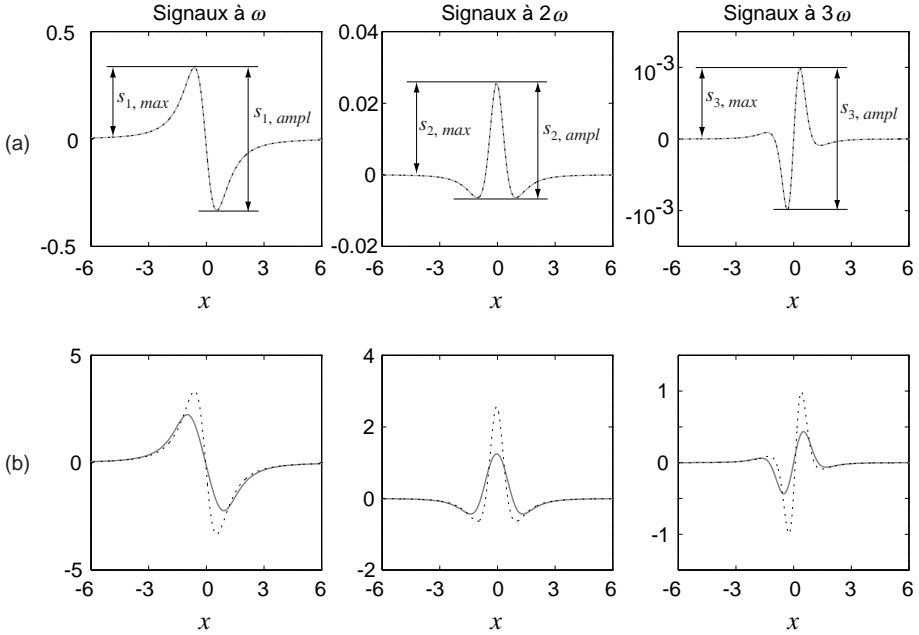


Fig. 3.14 Signaux obtenus aux trois premières harmoniques pour $m = 0.1$ (a) et $m = 1$ (b). Une modulation FM pure a été considérée, soit $p_\Omega = p_\omega = 0$ et $\Psi = 0$. Les dérivées d'ordre n de la raie d'absorption sont représentées en traitillé.

Une distorsion des signaux par rapport aux dérivées de la raie apparaît lorsque la condition $m \ll 1$ n'est plus remplie, ce qui se manifeste notamment par une augmentation de la largeur apparente de la raie. Le maximum $s_{n,max}$ et l'amplitude $s_{n,ampl}$ des signaux varient également en fonction de m . Pour chaque harmonique, il existe un indice de modulation optimal $m_{n,max}^{opt}$ pour lequel le signal est maximal. Dans le cas d'une modulation FM pure, cet indice vaut respectivement 2.00, 2.20, 3.59 et 4.12 pour les quatre premières harmoniques (voir la Figure 3.15), en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [13]. Il sera montré au point (b) que pour

les harmoniques paires, ces valeurs ne sont que très peu modifiées dans le cas général d'une modulation IM-FM.

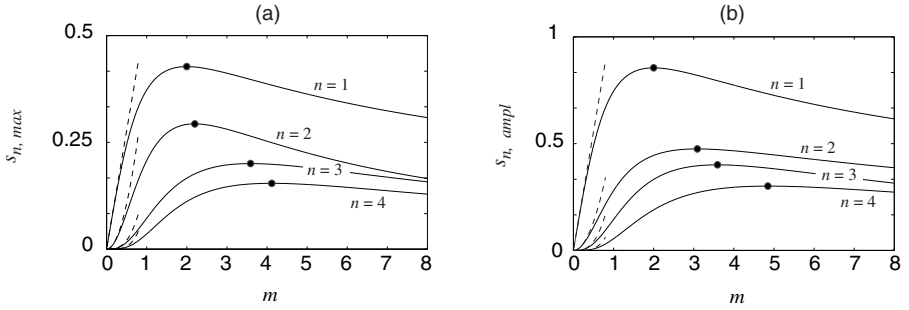


Fig. 3.15 Maximum (a) et amplitude (b) des signaux WMS en fonction de l'indice m pour les quatre premières harmoniques dans le cas d'une modulation FM pure. Les courbes en traitillés représentent les approximations pour m petit. La valeur optimale de m pour chaque harmonique est indiquée par un point sur la courbe.

b) Influence de la modulation IM

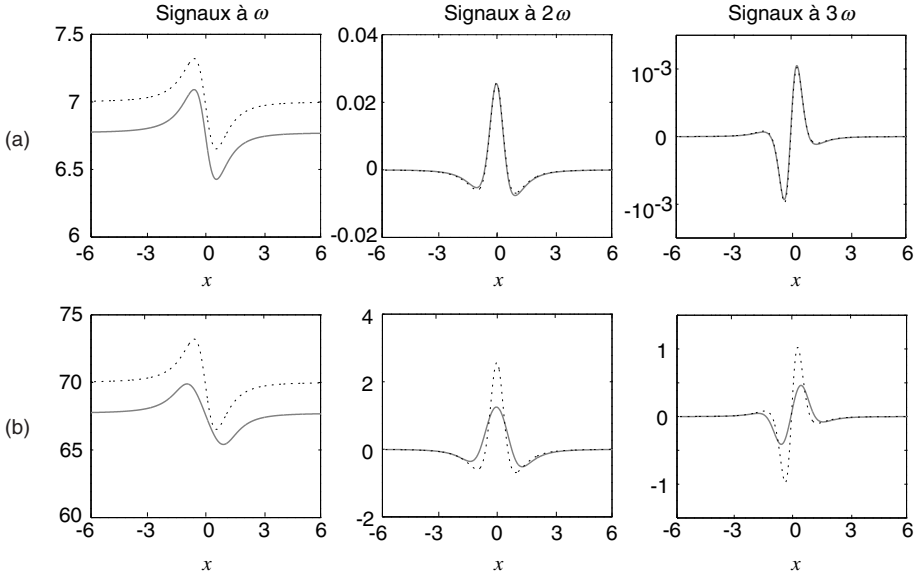


Fig. 3.16 Signaux obtenus aux trois premières harmoniques pour $m = 0.1$ (a) et $m = 1$ (b) dans le cas d'une modulation IM-FM avec $p_{\Omega} = -1$ [$1/\text{cm}^{-1}$]; $p_{\omega} = -2$ [$1/\text{cm}^{-1}$] et $\Psi = -25^\circ$. Les dérivées d'ordre n de la raie d'absorption sont représentées en traitillé.

En présence d'une modulation combinée IM-FM, on a $p_\Omega \neq p_\omega$ et $\Psi \neq 0$. Ceci provoque une distorsion des signaux qui ne représentent plus exactement les dérivées successives de la raie d'absorption, même dans le cas de faibles amplitudes de modulation (sauf dans le cas irréaliste où $p_\Omega = p_\omega$ et $\Psi = 0$). La déformation des signaux, illustrée dans la Figure 3.16, se traduit notamment par une asymétrie présente à toutes les harmoniques et par l'apparition d'un offset dans le signal à la fréquence ω

L'asymétrie des signaux augmente avec p_ω et dépend également du déphasage Ψ entre les modulations IM et FM et de la phase de détection Φ_n . Pour la phase Φ_n qui rend les signaux maximum (voir le point (c) suivant), les signaux sont plus importants (en valeur absolue) pour les fréquences positives ($x > 0$) que pour les fréquences négatives lorsque $\Psi = 0^\circ$. Par contre, lorsque $\Psi = -90^\circ$ ou -180° , l'asymétrie est inversée (voir la Figure 3.17).

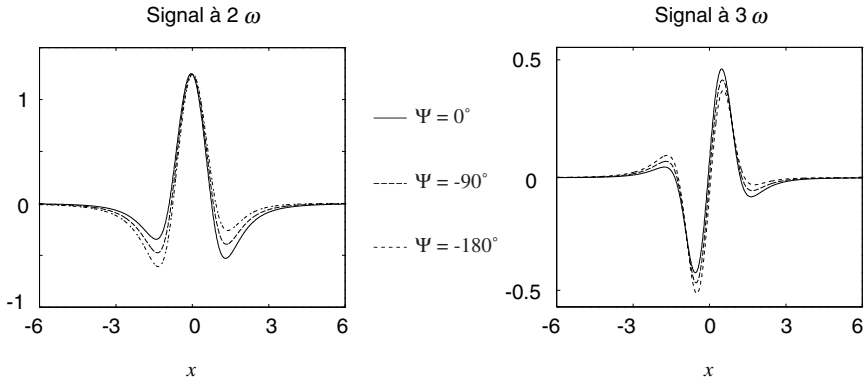


Fig. 3.17 Evolution de l'asymétrie des signaux en fonction du déphasage Ψ pour les harmoniques $n = 2$ et $n = 3$. La phase de détection Φ_n est prise de façon à maximiser les signaux.

Les valeurs optimales $m_{n,max}^{opt}$ de l'indice m pour lesquelles les signaux WMS atteignent leur maximum sont représentées dans la Figure 3.18 pour différentes valeurs caractéristiques des paramètres de modulation IM (p_Ω , p_ω et Ψ). Pour les harmoniques paires, ces valeurs ne sont quasiment pas modifiées par rapport au cas de la modulation FM pure, en tout cas pour des valeurs réalistes des paramètres de modulation. Pour les harmoniques impaires par contre, ils varient à cause de l'asymétrie produite par la modulation d'intensité. Dans ce cas, c'est l'indice $m_{n,ampl}^{opt}$ maximisant l'amplitude totale des signaux qui est constant lorsque la modulation IM augmente.

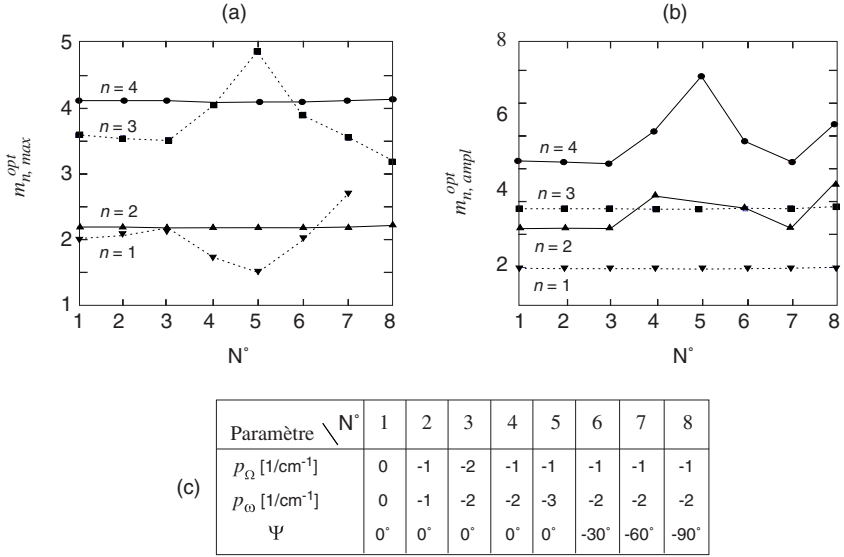


Fig. 3.18 Valeurs optimales de l'indice de modulation m pour lesquelles les signaux *WMS* atteignent leur maximum (a) et leur amplitude maximale (b) aux différentes harmoniques de la fréquence de modulation. Ces valeurs sont obtenues pour les paramètres de modulation IM indiqués en (c).

Le fait que les indices de modulation optimaux $m_{n,max}^{opt}$ ou $m_{n,ampl}^{opt}$ soient insensibles à la modulation IM et au déphasage Ψ peut être exploité au niveau métrologique pour caractériser la modulation FM d'un laser. Une nouvelle méthode expérimentale, basée sur ce principe, sera présentée dans le §3.4.5.

c) Influence de la phase de détection

La phase de détection Φ_n a également un effet important sur les signaux *WMS*. La Figure 3.19 illustre le comportement des signaux aux premières harmoniques en fonction de cette phase de détection. Elle agit à la fois sur l'amplitude des signaux et sur leur symétrie. Les signaux à toutes les harmoniques sont généralement asymétriques en présence d'un déphasage Ψ non nul, contrairement aux affirmations de certains auteurs dans la littérature [14]. Pour chaque harmonique n , il existe toutefois une valeur de la phase de détection pour laquelle le signal est symétrique (pour n pair) ou antisymétrique (pour n impair) par rapport au centre de la raie.

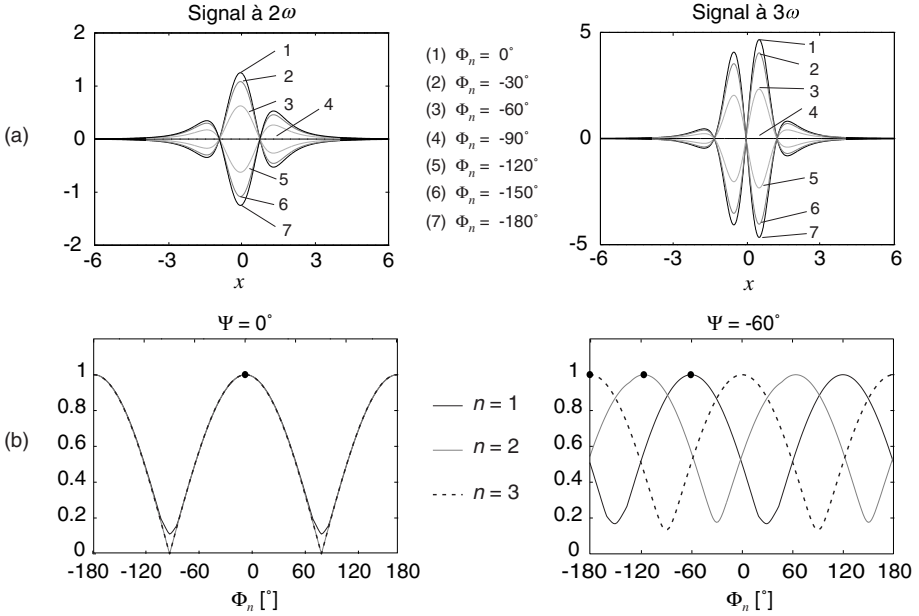


Fig. 3.19 (a) Influence de la phase de détection sur les signaux WMS aux harmoniques $n = 2$ et $n = 3$. Les paramètres considérés sont $m = 1$; $p_\Omega = -1$ [1/cm⁻¹]; $p_\omega = -2$ [1/cm⁻¹] et $\Psi = 0$. (b) Amplitude des signaux aux trois premières harmoniques en fonction de la phase de détection Φ_n pour $\Psi = 0^\circ$ et $\Psi = -60^\circ$.

L'amplitude des signaux varie périodiquement en fonction de Φ_n . A la $n^{\text{ième}}$ harmonique, les amplitudes maximale et minimale du signal sont atteintes respectivement pour les phases de détection

$$\Phi_{n, \max} = n\Psi + k\pi, \quad (3.64.a)$$

$$\Phi_{n, \min} = n\Psi + (2k + 1)\pi/2. \quad (3.64.b)$$

Pour ces valeurs, les signaux WMS sont donnés respectivement par

$$s_{n, \Phi_{\max}}(x) = I_\Omega(x) s_n(x) - p_\Omega \Delta \nu_r \frac{m}{2} \left(\frac{\varepsilon_n}{2} - \varepsilon_n + 1 \right) s_{n+1}(x) - p_\omega \Delta \nu_r \frac{m}{2} \cos \Psi \left[\left(\frac{2}{\varepsilon_{n-1}} \right) s_{n-1}(x) + (\varepsilon_n - 1) s_{n+1}(x) \right], \quad (3.65.a)$$

$$s_{n, \Phi_{\min}}(x) = p_\omega \Delta \nu_r \frac{m}{2} \sin \Psi \left[\left(\frac{2}{\varepsilon_{n-1}} \right) s_{n-1}(x) + (\varepsilon_n - 1) s_{n+1}(x) \right]. \quad (3.65.b)$$

Le signal minimum à la $n^{\text{ième}}$ harmonique ($s_{n,\Phi_{\min}}$) ne fait pas intervenir la $n^{\text{ième}}$ dérivée de la raie (s_n), mais uniquement les dérivées d'ordres inférieur (s_{n-1}) et supérieur (s_{n+1}). Il ne présente donc pas l'allure d'une $n^{\text{ième}}$ dérivée, mais plutôt d'une $(n-1)^{\text{ième}}$ dérivée, comme cela est montré dans la Figure 3.20. De plus, ce signal est parfaitement symétrique par rapport au centre de la raie lorsque n est impair et antisymétrique lorsque n est pair.

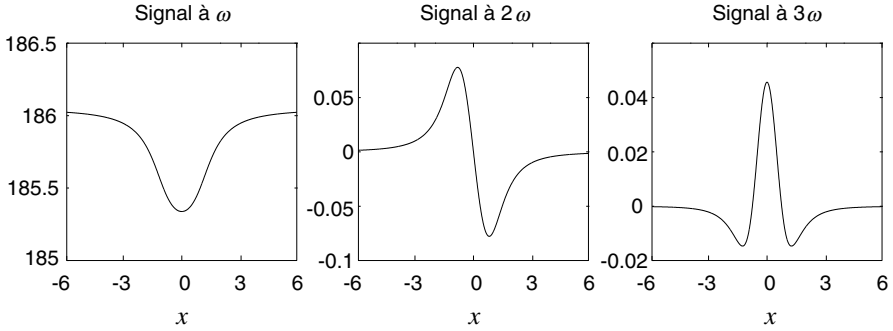


Fig. 3.20 Signaux WMS aux trois premières harmoniques pour la phase de détection donnant l'amplitude minimale ($\Phi_n = -n\Psi + 90^\circ$) ; $m=1$; $p_\Omega = -1$ [$1/\text{cm}^{-1}$] ; $p_\omega = -2$ [$1/\text{cm}^{-1}$] et $\Psi = -25^\circ$.

La position des extremums des signaux en fonction de la phase de détection peut être exploitée pour déterminer le déphasage Ψ entre les modulations IM et FM d'un laser. Une méthode expérimentale basée sur cet effet est présentée dans le §3.4.5.

3.4.5. Application de la méthode WMS à la caractérisation de la modulation FM d'un laser

Un procédé original de caractérisation de la modulation FM d'un laser a été développé à partir des résultats du §3.4.4. Deux méthodes distinctes ont été mises en oeuvre pour déterminer d'une part le coefficient $\Delta f / \Delta i$ et d'autre part le déphasage Ψ à partir des signaux WMS obtenus pour une raie d'absorption de paramètres connus.

a) Mesure de la modulation FM

L'indice de modulation de fréquence peut être déterminé à partir de la courbe représentant le maximum $s_{n,\max}$ du signal WMS en fonction de m . Il a été montré au §3.4.4(c) que les signaux d'amplitude maximale étaient obtenus pour les phases de détection $\Phi_{n,\max} = n\Psi + k\pi$. Pour les harmoniques paires, le maximum du signal

WMS est atteint au centre de la raie ($x = 0$) dans le cas d'une modulation FM pure. Pour une modulation combinée IM-FM, ce maximum est légèrement décalé par rapport au centre de la raie. La Figure 3.21 représente ce décalage Δx_n en fonction des paramètres de modulation p_Ω et p_ω pour les harmoniques $n=2$ et $n=4$ et pour un indice de modulation FM $m=1$. La différence Δs_n entre le signal au centre de la raie et sa valeur maximale est également indiquée. On constate que le décalage est faible pour les deux harmoniques (il est inférieur à 10% de la largeur $\Delta \nu_r$ de la raie) et surtout que la différence entre le signal maximal et sa valeur au centre de la raie est négligeable, puisqu'elle est de l'ordre de 1% à 2% au maximum, même pour des paramètres de modulation plus importants qu'en réalité.

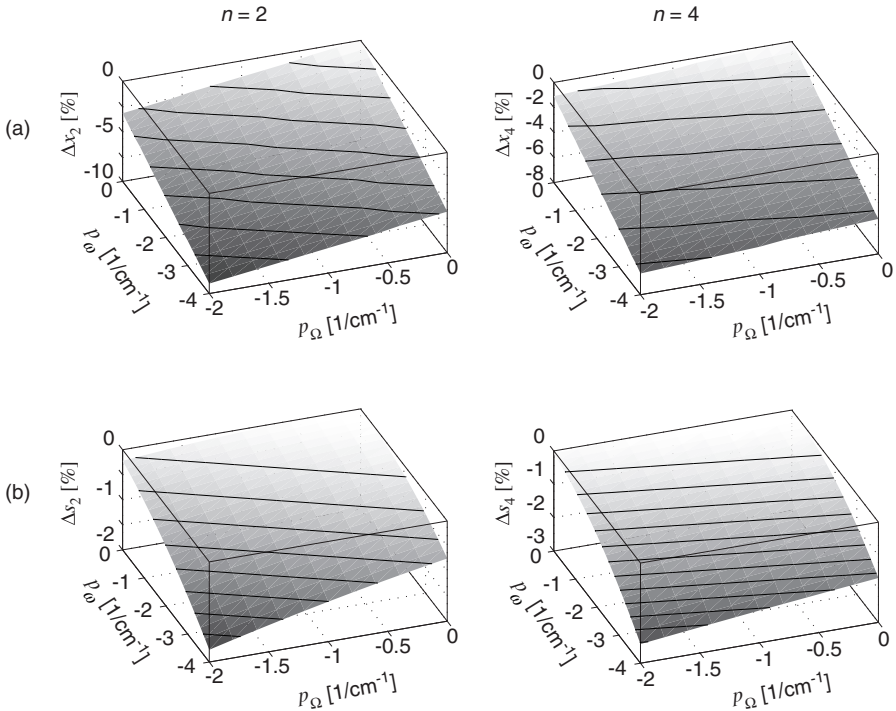


Fig. 3.21 (a) Décalage Δx_n entre le maximum du signal WMS et le centre de la raie pour les harmoniques $n=2$ et $n=4$ en fonction des paramètres de modulation p_ω et p_Ω . Le décalage est normalisé par rapport à la largeur $\Delta \nu_r$ de la raie d'absorption. (b) Différence (en pour-cent) entre le signal au centre de la raie et le signal maximum. Ces courbes ont été obtenues pour $m=1$.

Le déplacement du maximum du signal *WMS* par rapport au centre de la raie peut ainsi être négligé pour des valeurs réalistes des paramètres de modulation. En particulier, le maximum du signal à la 2^{ème} harmonique est obtenu en posant $\Phi_2 = 2\Psi$ et $x = 0$ dans (3.61)

$$s_{2, \max} = I_0 a_0 \left[\frac{-4}{m^2} + \frac{2}{m^2} \frac{m^2 + 2}{\sqrt{m^2 + 1}} \right]. \quad (3.66)$$

La fonction $s_{2, \max}(m)$ est indépendante de la modulation IM, comme cela a déjà été illustré dans la Figure 3.18. Elle atteint son maximum en

$$m_{2, \max}^{\text{opt}} = \sqrt{2 + 2\sqrt{2}}. \quad (3.67)$$

Le principe de la détermination de l'indice de modulation FM consiste à mesurer l'amplitude $s_{2, \max}$ du signal *WMS* à la fréquence 2ω en fonction de l'amplitude de modulation Δi . En fittant les points de mesure par la fonction (3.66), on détermine le coefficient de proportionnalité K entre l'indice m et l'amplitude de modulation Δi

$$m = \frac{\Delta f}{\Delta \nu_r} = K \Delta i. \quad (3.68)$$

La connaissance de la largeur $\Delta \nu_r$ de la raie d'absorption permet alors de déterminer le paramètre cherché

$$\frac{\Delta f}{\Delta i} = K \Delta \nu_r. \quad (3.69)$$

b) Mesure du déphasage

Le déphasage Ψ entre les modulations IM et FM peut être déterminé à partir du minimum des signaux *WMS* en fonction de la phase de détection, atteint pour $\Phi_{n, \min} = n\Psi + (2k+1)\pi/2$ (voir le §3.4.4). Par inversion de cette expression, on obtient en effet

$$\Psi = \frac{\Phi_{n, \min} - (2k+1)\pi/2}{n}. \quad (3.70)$$

Comme la phase Φ_n de la détection synchrone est une grandeur relative, connue seulement à une constante additive près, il est nécessaire de déterminer le minimum

des signaux à deux harmoniques différentes n_1 et n_2 . Le déphasage est alors donné par

$$\Psi = \frac{\Phi_{n_2, \min} - \Phi_{n_1, \min}}{n_2 - n_1} . \quad (3.71)$$

Comme cela sera illustré dans le §4.3.3, on utilise de préférence les harmoniques $n_1 = 2$ et $n_2 = 3$ en pratique.

Références du chapitre 3

- [1] G.C. Bjorklund, "Frequency-modulation spectroscopy: a new method for measuring weak absorptions and dispersions", *Optics Lett.*, Vol. 5, No. 1, pp 15-17, 1980
- [2] W. Lenth, "Optical heterodyne spectroscopy with frequency- and amplitude-modulated semiconductor lasers", *Optics Lett.*, Vol. 8, No. 11, pp 575-577, 1983
- [3] G.C. Bjorklund, M.D. Levenson, W. Lenth, C. Ortiz, "Frequency modulation (FM) spectroscopy: theory of lineshapes and signal-to-noise analysis", *Appl. Phys. B* 32, pp 145-152, 1983
- [4] W. Lenth, "High frequency heterodyne spectroscopy with current-modulated diode lasers", *IEEE J. Quantum Electr.*, Vol. 20, No. 9, pp 1045-1050, 1984
- [5] N.-Y. Chou, G.W. Sachse, "Single-tone and two-tone AM-FM spectral calculations for tunable diode laser absorption spectroscopy", *Appl. Optics*, Vol. 26, No. 17, pp 3584-3587, 1987
- [6] J.A. Silver, "Frequency-modulation spectroscopy for trace species detection: theory and comparison among experimental methods", *Appl. Optics*, Vol. 31, No. 6, pp 707-717, 1992
- [7] X. Zhu, D.T. Cassidy, "Modulation spectroscopy with a semiconductor diode laser by injection-current modulation", *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 14, No. 8, pp 1945-1950, 1997
- [8] D.E. Cooper, R.E. Warren, "Frequency modulation spectroscopy with lead-salt diode lasers: a comparison of single-tone and two-tone techniques", *Appl. Optics*, Vol. 26, No. 17, pp 3726-3732, 1987
- [9] J.M. Supplee, E.A. Whittaker, W. Lenth, "Theoretical description of frequency modulation and wavelength modulation spectroscopy", *Appl. Optics*, Vol. 33, No. 27, pp 6294-6302, 1994
- [10] L.C. Philippe, R.K. Hanson, "Laser diode wavelength-modulation spectroscopy for simultaneous measurement of temperature, pressure, and velocity in shock-heated oxygen flows", *Appl. Optics*, Vol. 32, No. 30, pp 6090-6103, 1993
- [11] R. Arndt, "Analytical line shapes for lorentzian signals broadened by modulation", *J. Appl. Phys.*, Vol. 36, No. 8, pp. 2522-2524, 1965
- [12] M. R. Spiegel, *Formules et tables de mathématiques*, série Schaum
- [13] O. Axner, P. Kluczynski, A.M. Lindberg, "A general non-complex analytical expression for the n th Fourier component of a wavelength-modulated Lorentzian lineshape function", *J. Quant. Spec. Rad. Trans.*, Vol. 68, pp. 299-317, 2001
- [14] A.N. Dharamsi, "A theory of modulation spectroscopy with applications of higher harmonic detection", *J. Phys. D : Appl. Phys.*, Vol. 29, pp. 540-549, 1996

Chapitre 4.

SPECTROSCOPIE PAR MODULATION EN TRANSMISSION: ASPECTS EXPERIMENTAUX

4.1. Introduction

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus par des méthodes de spectroscopie par modulation en transmission. En particulier, les signaux obtenus expérimentalement dans le cas des méthodes *FMS* et *WMS* sont présentés, ce qui permet de valider les modèles théoriques développés dans le chapitre 3.

A pression atmosphérique, les raies d'absorption présentent généralement une largeur de quelques GHz (voir le §1.6.2). La méthode *FMS* s'applique donc mal dans ce cas, puisqu'elle nécessiterait une fréquence de modulation du laser de plusieurs GHz et par conséquent un photodétecteur extrêmement rapide. Cette méthode n'est donc utilisée en pratique que pour des mesures à pression réduite (de l'ordre de 100 mbar), pour lesquelles la largeur des raies d'absorption n'est plus que de quelques centaines de MHz [1, 2]. Une variante de cette technique est cependant parfois utilisée dans le cas de raies plus larges [3-6]. Elle consiste à moduler le laser à deux fréquences $f_{\pm} = f \pm F/2$ supérieures à la largeur de la raie d'absorption ($f > \Delta\nu_r$), mais proches l'une de l'autre ($F \ll \Delta\nu_r$). La détection se fait alors à la différence F des deux fréquences, qui est généralement de quelques MHz. Cette technique, appelée *TTFMS* (pour "*Two-Tone Frequency Modulation Spectroscopy*") présente les avantages de la méthode *FMS* sans nécessiter de détecteur extrêmement rapide,

puisque la détection se fait à la fréquence intermédiaire F . Dans ce cas, seule l'absorption contribue au signal détecté, le signal de dispersion étant négligeable comme dans la méthode *WMS*.

Une étude expérimentale de la méthode *FMS* a néanmoins été réalisée en simulant une raie d'absorption à l'aide d'une résonance d'une cavité Fabry-Perot (étalon), de largeur nettement inférieure à celle des raies d'absorption à pression atmosphérique. Les résultats de cette étude sont présentés dans le §4.2.

La méthode *WMS* est quant à elle bien adaptée aux applications à pression atmosphérique. C'est donc cette technique qui a été mise en œuvre pour la conception d'un capteur de traces de gaz. Le §4.3 décrit une étude expérimentale de cette méthode, effectuée sur une raie d'absorption du CO_2 . Les paragraphes suivants présentent différentes étapes de la conception d'un capteur de traces de CO_2 .

Un aspect original du travail présenté ici est l'utilisation de méthodes spectroscopiques pour caractériser la modulation FM des lasers. En particulier, le déphasage IM-FM d'un laser a été déterminé à basse fréquence par la méthode *WMS* et à haute fréquence par la méthode *FMS*.

4.2. Etude expérimentale de la méthode *FMS*

La méthode *FMS* est mal adaptée à la mesure de traces de gaz à pression atmosphérique, à cause de la largeur importante des raies d'absorption. Cette technique a néanmoins été étudiée expérimentalement en simulant une raie d'absorption par une résonance d'un étalon, présentant une largeur nettement inférieure. Un étalon est une cavité Fabry-Perot, constituée de deux surfaces parallèles séparées d'une distance d . Lorsque la réflectivité \mathcal{R} des faces est élevée, l'étalon se comporte comme un filtre fréquentiel passe-bande, dont la largeur est donnée par

$$\Delta\nu_r = \frac{FSR}{F}, \quad (4.1)$$

où $F = \pi\sqrt{\mathcal{R}}/(1-\mathcal{R})$ représente la finesse de la cavité et $FSR = c/2nd$ l'intervalle spectral libre ("*Free Spectral Range*"). Le taux de transmission de l'étalon est donné par

$$T(\nu) = \frac{(1-\mathcal{R})^2}{(1-\mathcal{R})^2 + 4\mathcal{R} \sin^2(2\pi d\nu/c)}. \quad (4.2)$$

Utilisé en réflexion, l'étalon présente également des résonances, dans lesquelles l'intensité réfléchie R diminue, car $R(\nu) = 1 - T(\nu)$. Ces résonances sont représentées dans la Figure 4.1, qui montre la transmission et la réflexion de l'étalon utilisé. Elles peuvent servir à simuler une raie d'absorption, ce qui permet d'étudier expérimentalement la méthode *FMS* avec des fréquences de modulation beaucoup plus faibles que dans le cas d'une raie d'absorption d'un gaz à pression atmosphérique. En effet, pour les réflectivités qu'il est possible d'atteindre avec des couches diélectriques ($\mathcal{R} > 99\%$), des résonances d'une largeur de quelques dizaines de MHz seulement peuvent être obtenues. Dans de telles conditions, la fréquence de modulation du laser nécessaire à la mise en œuvre de la méthode *FMS* est nettement inférieure au GHz.

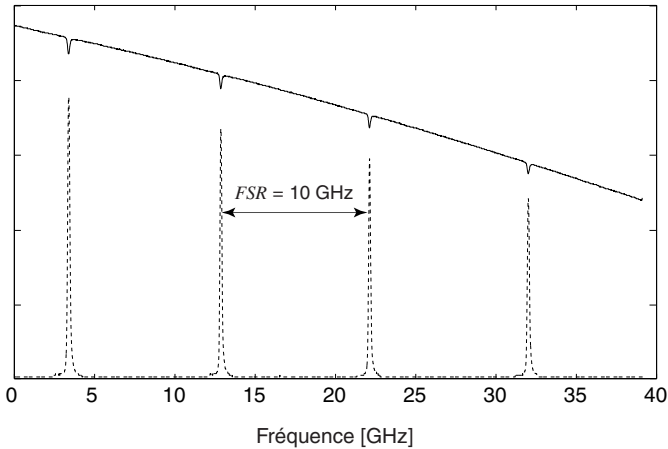


Fig. 4.1 Taux de transmission (en traitillé) et de réflexion (en trait plein) de l'étalon utilisé.

Une résonance de l'étalon utilisé est présentée dans la Figure 4.2. Elle peut être approximée par une distribution lorentzienne, dont la demi-largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_r$ est d'environ 50 MHz. Il faut cependant noter que cette résonance présente une légère asymétrie, de sorte que l'approximation lorentzienne est meilleure pour les fréquences positives que pour les fréquences négatives (par rapport au centre de la résonance). Cette approximation permet de comparer les résultats expérimentaux avec le modèle théorique du §3.3, puisque ce dernier a été obtenu pour une raie lorentzienne.

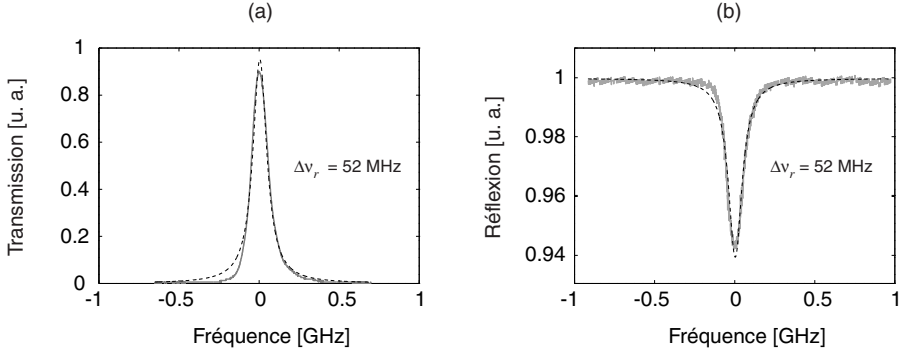


Fig. 4.2 Résonance de l'étalon en transmission (a) et en réflexion (b). Les courbes mesurées sont représentées en gris et l'approximation par une distribution lorentzienne en traitillé.

4.2.1. Configuration expérimentale

La réalisation expérimentale de la méthode *FMS* est illustrée dans la Figure 4.3.

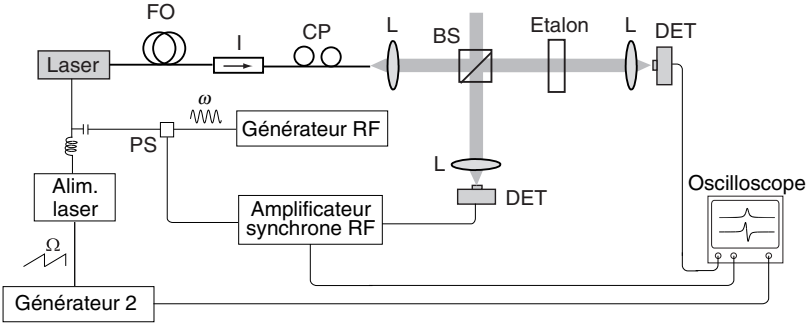


Fig. 4.3 Schéma expérimental de la méthode *FMS*. FO: fibre optique; I: isolateur; CP: contrôleur de polarisation; L: lentille; BS: cube séparateur; DET: détecteur ; PS: powersplitter.

Le laser utilisé (Alcatel A1905 LMP) émet à 1550 nm et possède une faible largeur de raie (de l'ordre de 3 MHz), de façon à rendre négligeable l'élargissement de la résonance observée¹. Il est modulé sinusoïdalement à l'aide d'un générateur RF à une fréquence $f = \omega/2\pi$ située entre 1 et 200 MHz. Une rampe de courant à basse

¹ La résonance mesurée (g_{mes}) correspond à la convolution du profil réel ($g_{rés}$) avec la distribution spectrale du laser (g_{laser}):

$$g_{mes}(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} d\nu' g_{rés}(\nu') g_{laser}(\nu - \nu').$$

fréquence ($F = \Omega/2\pi = 9.5$ Hz) est appliquée à l'aide d'un second générateur afin de balayer une résonance de l'étalon. Un détecteur mesure la lumière transmise à travers l'étalon, tandis que le faisceau réfléchi est dirigé vers un détecteur rapide (bande passante de 1 GHz) à l'aide d'un cube séparateur. La composante à la fréquence f de l'intensité réfléchie est mesurée à l'aide d'un amplificateur synchrone RF (100 kHz-200 MHz) et est visualisée sur un oscilloscope.

4.2.2. Signaux *FMS* expérimentaux

Les signaux *FMS* obtenus expérimentalement sur une résonance de l'étalon sont comparés avec ceux donnés par le modèle théorique du §3.3 et l'effet des divers paramètres est mis en évidence.

a) Influence de l'indice de modulation *FM*

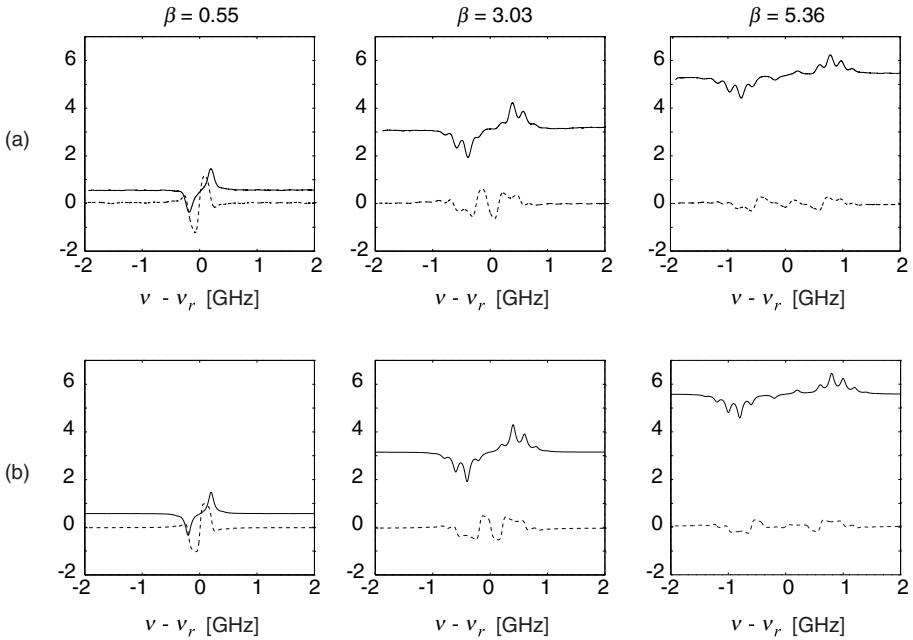


Fig. 4.4 Signaux *FMS* en phase (trait plein) et en quadrature (traitillé) obtenus pour différents indices de modulation β . (a) Mesures expérimentales; (b) signaux calculés; $f = 200$ MHz, $\Delta\nu_r \approx 55$ MHz, $M = 0.017 \cdot \beta$, $\Psi = -180^\circ$.

La Figure 4.4 montre les signaux *FMS* en phase et en quadrature obtenus expérimentalement pour différentes valeurs de l'indice de modulation FM pour une fréquence de modulation $f = 200$ MHz. Ces résultats présentent un bon accord avec ceux donnés par le modèle théorique. Dans ce cas en effet, la fréquence de modulation est supérieure à la largeur de la raie de l'étalon ($f > \Delta\nu_r$), de sorte que les résonances d'absorption constituant le signal en phase sont bien résolues¹. Elles apparaissent chaque fois qu'une bande latérale de modulation interagit avec la résonance de l'étalon. Le signal en quadrature est quant à lui constitué de résonances de dispersion apparaissant également chaque fois qu'une bande latérale de modulation interagit avec la raie de l'étalon. Ces résonances sont cependant mal résolues, car elles sont larges et la fréquence de modulation du laser n'est pas suffisamment élevée par rapport à la largeur de la raie pour les distinguer (on a $x_m = f/\Delta\nu_r \cong 4$). Pour cette raison, le signal de dispersion n'a pas une forme caractéristique telle que celle présentée au §3.3 (voir la Figure 3.3).

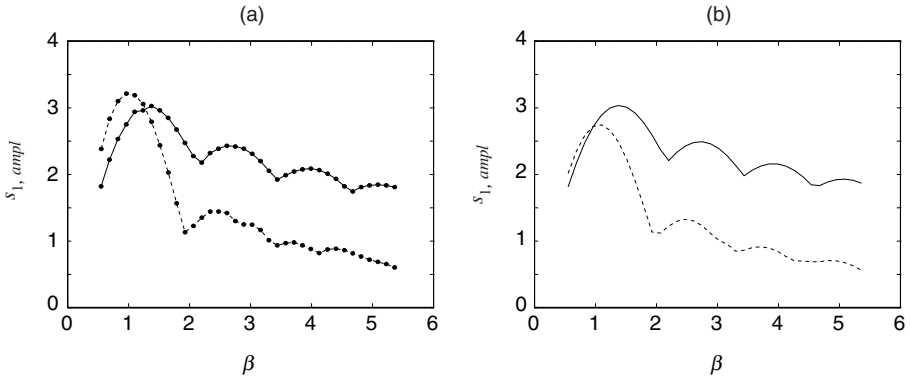


Fig. 4.5 Amplitude des signaux *FMS* en phase (trait plein) et en quadrature (traitillé) en fonction de l'indice β . (a) Mesures expérimentales; (b) signaux calculés; $f = 200$ MHz, $\Delta\nu_r \cong 55$ MHz, $M = 0.017 \cdot \beta$, $\Psi = -180^\circ$.

L'amplitude des signaux *FMS* est représentée sur la Figure 4.5 en fonction de l'indice de modulation β . Pour $\beta \ll 1$, le signal en quadrature est supérieur à celui en phase. Par contre, ce dernier devient dominant lorsque $\beta > 1$. La correspondance

¹ Le signal en phase est dû ici uniquement à l'absorption d'après (3.17), car on a $\Psi = -180^\circ$ à la fréquence de modulation considérée. Le signal en quadrature dépend quant à lui seulement de la dispersion.

entre les mesures expérimentales et le modèle théorique est très bonne pour le signal en phase et un peu moins pour celui en quadrature, dont l'amplitude obtenue expérimentalement est plus élevée que celle donnée par le modèle. Ce comportement, probablement dû à la forme de la résonance de l'étalon, sera discuté plus en détail dans le §(b) ci-dessous.

Comme décrit au §3.3, le maximum du signal en phase est atteint pour $\beta \cong 1.36$, alors que celui du signal en quadrature est obtenu pour $\beta \cong 1.08$.

b) Influence de la phase de détection

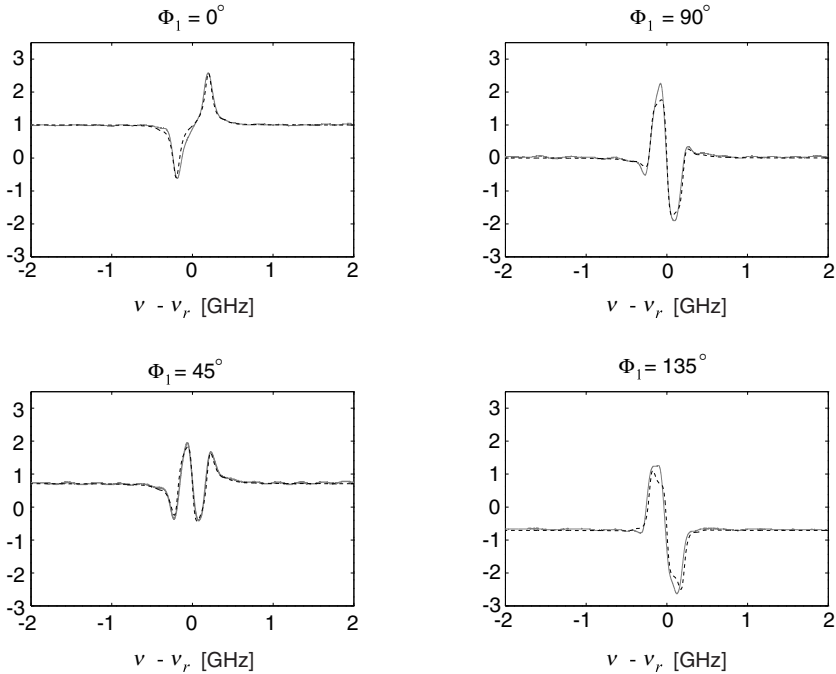


Fig. 4.6 Signaux *FMS* obtenus pour différentes valeurs de la phase de détection Φ_1 . Les courbes grises sont des mesures expérimentales, alors que celles en traitillé ont été calculées; $f = 200$ MHz, $\Delta\nu_r \cong 55$ MHz, $\beta = 0.55$, $M = 0.009$, $\Psi = -180^\circ$.

Pour une fréquence de modulation $f = 200$ MHz, le déphasage IM-FM vaut -180° . Dans ce cas, selon les expressions (3.25), le signal en phase est dû uniquement à l'absorption et celui en quadrature à la dispersion. Pour les phases de détection intermédiaires, le signal contient des contributions simultanées de l'absorption et de

la dispersion. La Figure 4.6 montre les signaux obtenus pour différentes phases de détection. Alors que la concordance entre les mesures expérimentales et les signaux calculés est très bonne pour les phases de détection $\Phi_1 = 0^\circ$ ou 45° , elle l'est moins pour $\Phi_1 = 90^\circ$ ou 135° . Cette différence provient probablement de la forme des raies considérées. Alors que le modèle théorique est basé sur une raie lorentzienne, la résonance de l'étalon présente une légère asymétrie (voir la Figure 4.2), qu'on retrouve d'ailleurs dans les signaux mesurés par rapport aux courbes calculées.

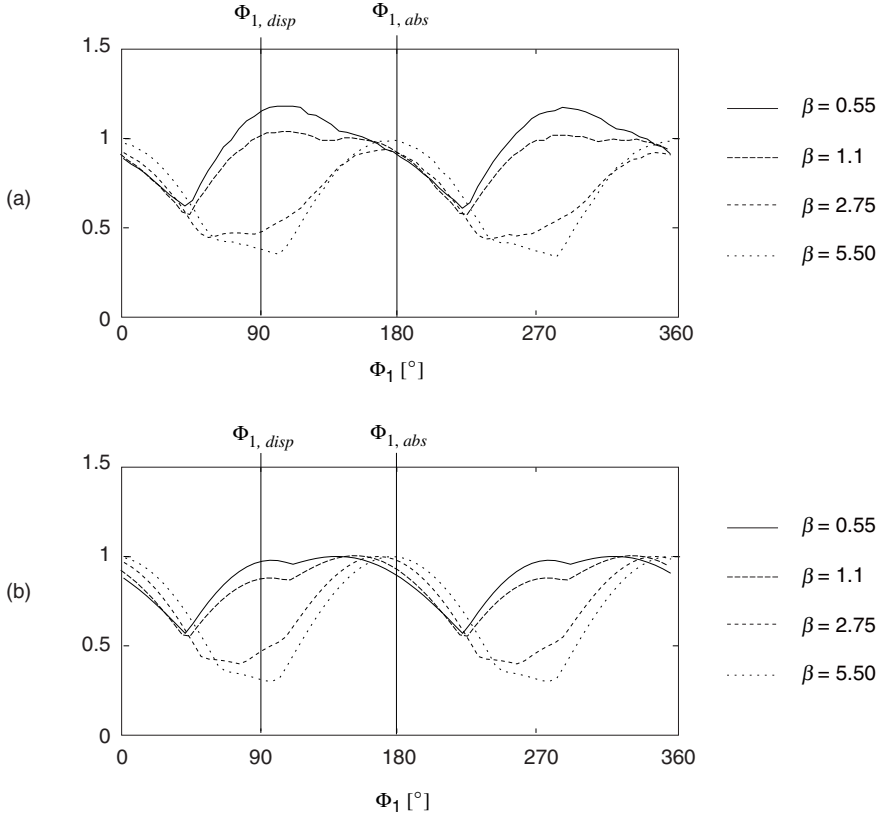


Fig. 4.7 Amplitude normalisée du signal *FMS* en fonction de la phase de détection Φ_1 pour différentes valeurs de l'indice de modulation β . (a) Mesures expérimentales; (b) signaux calculés; $f = 200$ MHz, $\Delta\nu_r \approx 55$ MHz, $M = 0.017 \cdot \beta$, $\Psi = -180^\circ$. Les phases de détection $\Phi_{1, abs}$ et $\Phi_{1, disp}$ correspondant aux signaux d'absorption et de dispersion pures sont également indiquées.

La variation de l'amplitude du signal *FMS* en fonction de la phase de détection Φ_1 est présentée dans la Figure 4.7 pour différents indices de modulation β . Les résultats théoriques pour une raie lorentzienne sont également représentés. Ils sont en accord avec les mesures expérimentales pour les phases de détection Φ_1 proches de 180° (signal d'absorption), mais présentent des différences importantes pour Φ_1 proche de 90° (signal de dispersion). Comme mentionné précédemment, ce comportement est probablement dû à la forme de la raie de l'étalon, qui présente une asymétrie et ne peut par conséquent pas être considérée comme lorentzienne. Cette asymétrie n'a qu'une faible influence sur le signal en phase, constitué de résonances d'absorption bien séparées (lorsque $x_m > 1$). Par contre, l'effet sur le signal en quadrature est plus important, puisque ce dernier est constitué de résonances de dispersion qui sont beaucoup plus larges et qui se recouvrent partiellement. Lorsque β augmente, la différence entre les résultats expérimentaux et les calculs s'amenuise, car la contribution de la dispersion diminue¹.

c) Influence de la fréquence de modulation

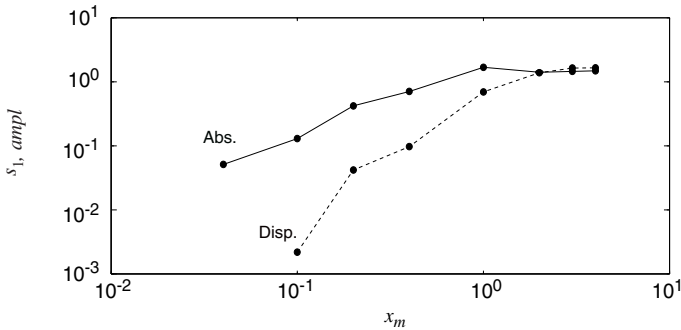


Fig. 4.8 Amplitude des signaux d'absorption (trait plein) et de dispersion (traitillé) en fonction de la fréquence normalisée pour $\beta = 1.1$.

L'amplitude des signaux *FMS* d'absorption et de dispersion a été mesurée en fonction de la fréquence normalisée $x_m = f/\Delta\nu_r$. Leur dépendance est représentée dans la Figure 4.8. Lorsque $x_m > 2$, le signal de dispersion est supérieur à celui d'absorption. Par contre, il décroît plus rapidement pour $x_m < 1$. On retrouve ainsi une preuve expérimentale d'un résultat du modèle théorique, à savoir que le signal

¹ Il a été montré au §3.3.3(b) que le signal de dispersion diminue beaucoup plus rapidement que celui d'absorption lorsque β augmente.

de dispersion diminue beaucoup plus rapidement que celui d'absorption lorsque x_m décroît (voir également le §3.3.4). Par conséquent, la contribution de la dispersion au signal *FMS* devient négligeable à basse fréquence de modulation. Ceci justifie l'approche prise dans le développement théorique de la méthode *WMS* au §3.4.3, pour laquelle seule l'influence de l'absorption a été considérée.

4.2.3. Mesure du déphasage Ψ par la méthode *FMS*

Une application originale de la méthode *FMS* consiste à déterminer le déphasage Ψ entre les modulations IM et FM d'un laser. Ce paramètre est traditionnellement mesuré à l'aide d'un interféromètre déséquilibré (voir le §2.5.2(b)). Cette technique est cependant limitée en terme de fréquence de modulation, à cause de la condition (2.26) qui doit être satisfaite ($\pi f \Delta L / c \ll 1$) et qui rend la méthode interférométrique inutilisable à haute fréquence. La spectroscopie par modulation offre cependant une alternative originale pour cette mesure. En effet, la forme de la courbe représentant l'amplitude du signal *FMS* en fonction de la phase de détection Φ_1 dépend du déphasage Ψ (voir la Figure 4.7). La mesure de cette courbe permet donc en principe de déterminer ce paramètre. Cette détermination est cependant moins directe que dans le cas de méthode *WMS*, pour laquelle l'amplitude du signal ne présente qu'un seul maximum et minimum, dont la position est directement liée au déphasage Ψ selon les expressions (3.64). Dans le cas de la méthode *FMS*, la forme de la courbe dépend en plus fortement de l'indice de modulation β et aucune règle simple ne permet de déterminer directement Ψ . Ce paramètre peut cependant être estimé avec une bonne précision en comparant la courbe expérimentale mesurée avec celles calculées pour différentes valeurs de Ψ . Le Tableau 4.1 présente le déphasage obtenu de cette façon à différentes fréquences de modulation pour le laser considéré. Ces valeurs sont réalistes, puisqu'elles tendent vers -180° à haute fréquence, comme cela a été expliqué dans le §2.5.3(c). Elles n'ont cependant pas pu être comparées avec d'autres techniques de mesure, car la méthode interférométrique ne s'appliquait pas dans le cas présent, la condition (2.26) n'étant pas remplie. En effet, à cause de la faible efficacité de la modulation FM du laser utilisé, une grande différence de longueur ΔL entre les bras de l'interféromètre était nécessaire afin d'obtenir un nombre de franges suffisant dans le signal de sortie. Dans ce cas, la condition (2.26) n'était pas satisfaite, comme le montrent les valeurs du Tableau 4.1, ce qui a donné lieu à une mesure erronée du déphasage Ψ . Les résultats ainsi obtenus ne sont en effet pas cohérents, puisque des valeurs inférieures à -180° sont obtenues à haute fréquence. Les valeurs fournies par la méthode *FMS* sont ainsi beaucoup plus réalistes.

f [MHz]	Ψ_{FMS}	Ψ_{interf}	$\pi f \Delta L / c$
10	-155°	-167°	0.15
20	-162°	-180°	0.30
50	-167°	-210°	0.75
100	-178°	-245°	1.51
150	-180°	-285°	2.26
200	-180°	-	-

Tableau 4.1 Déphasage IM-FM obtenu à différentes fréquences de modulation par les méthodes *FMS* (Ψ_{FMS}) et interférométrique (Ψ_{interf}). La dernière colonne indique la valeur du paramètre $\pi f \Delta L / c$ de la méthode interférométrique, qui doit satisfaire $\pi f \Delta L / c \ll 1$ pour que cette technique de mesure soit valide.

4.3. Etude expérimentale de la méthode *WMS*

La méthode *WMS* a été mise en œuvre à l'aide d'un laser DFB émettant à 2004 nm (Sensors Unlimited). Ses caractéristiques principales ont été présentées dans le Tableau 2.1. L'étude de la technique *WMS* a été effectuée sur la raie d'absorption R16 du CO_2 (transition $(0\ 0\ 0) \rightarrow (1\ 2^0\ 1)$, voir la Figure 1.22), dont les paramètres mesurés expérimentalement et issus de la base de données Hitran [7] sont présentés dans la Figure 4.9.

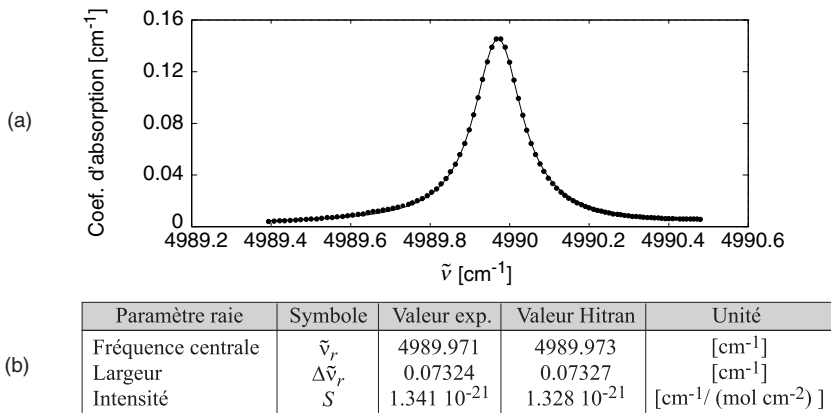


Fig. 4.9 (a) Raie d'absorption R16 du CO_2 mesurée avec un laser DFB. La longueur d'onde du laser a été déterminée à l'aide d'un wavemètre avec une résolution de 1 pm. Les points expérimentaux sont indiqués par des cercles et la courbe est le résultat d'un fit par une distribution lorentzienne. (b) Comparaison des paramètres de la raie obtenus expérimentalement et selon Hitran.

4.3.1. Configuration expérimentale

La réalisation expérimentale de la méthode *WMS* est illustrée dans la Figure 4.10.

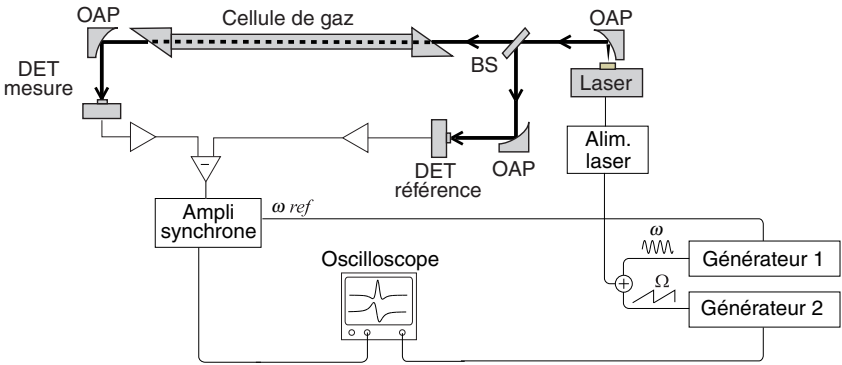


Fig. 4.10 Schéma expérimental de la méthode *WMS*. OAP: miroir parabolique hors-axe; BS: lame séparatrice; DET: détecteur.

Le laser est modulé sinusoïdalement à $f = \omega/2\pi = 11$ kHz et une rampe de courant est appliquée à $F = \Omega/2\pi = 9.5$ Hz avec un deuxième générateur afin de balayer la raie d'absorption. Les paramètres de modulation du laser, déterminés expérimentalement par la méthode interférométrique présentée dans le §2.5, sont indiqués dans le Tableau 4.2. Le calcul des signaux *WMS* théoriques a été effectué avec ces valeurs.

Paramètre laser	Symbole	Valeur	Unité
Modulation à Ω	p_Ω	-1.05	$[1/\text{cm}^{-1}]$
Modulation à ω	p_ω	-2.007	$[1/\text{cm}^{-1}]$
Déphasage IM-FM	Ψ	-23	$[^\circ]$

Tableau 4.2 Paramètres de modulation du laser DFB à $f = 11$ kHz et $F = 9.5$ Hz.

Le faisceau émis par le laser est collimé à l'aide d'un miroir parabolique hors-axe (OAP), puis est séparé en deux bras à l'aide d'une lame séparatrice. Dans le premier bras, le faisceau traverse une cellule de mesure de longueur $L = 100$ cm, puis est focalisé sur un photodétecteur en InGaAs (longueur d'onde de coupure $2.6 \mu\text{m}$). L'autre partie du faisceau est focalisée sur un détecteur de référence. Les signaux des deux détecteurs sont amplifiés, puis soustraits, de façon à ce qu'ils se compensent en absence de substance absorbante dans la cellule. La longueur des deux bras en

dehors de la cellule est égalisée, ce qui permet de supprimer le signal produit par le CO_2 et la vapeur d'eau présents dans l'atmosphère et de ne mesurer que l'absorption dans la cellule. Il apparaîtra plus tard (voir le §4.4.3) que cette technique de compensation permet également de diminuer fortement l'effet de non-linéarités qui apparaissent dans le comportement du laser et de réduire le bruit sur les signaux *WMS* obtenus.

4.3.2. Signaux *WMS* expérimentaux

Les signaux *WMS* obtenus expérimentalement sur la raie d'absorption du CO_2 sont comparés avec ceux donnés par le modèle théorique du §3.4.3 et l'influence des différents paramètres est évaluée.

a) Influence de l'indice m

Les signaux *WMS* mesurés à la 2^{ème} harmonique sont représentés dans la Figure 4.11 en fonction de l'indice de modulation m . Ces résultats sont en parfait accord avec ceux donnés par le modèle théorique du §3.4.3. Le maximum du signal à la fréquence $2f$ est bien obtenu pour $m_{n,max}^{opt} = 2.20$.

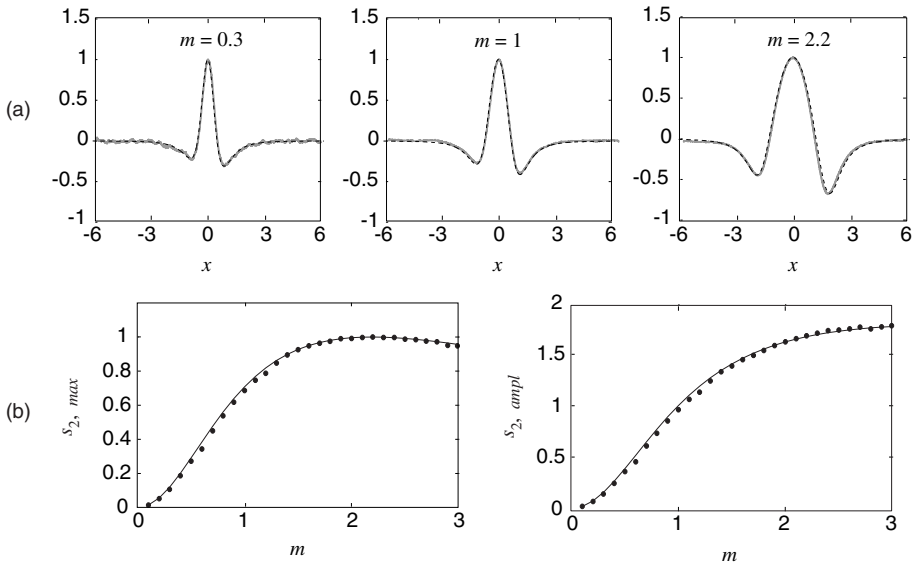


Fig. 4.11 (a) Signal à $2f$ (normalisé) pour différentes valeurs de l'indice m . Les courbes grises sont des mesures expérimentales, celles en traitillés ont été calculées. (b) Maximum ($s_{2,max}$) et amplitude ($s_{2,ampl}$) du signal à $2f$ en fonction de l'indice m . Les points sont des mesures expérimentales et la courbe représente le résultat du modèle théorique.

b) Influence de la phase de détection Φ_n

La Figure 4.12 illustre la variation du signal *WMS* à la fréquence $2f$ en fonction de la phase de détection Φ_2 . Une excellente concordance est obtenue entre les mesures expérimentales et les simulations. L'amplitude minimale du signal est obtenue dans ce cas pour $\Phi_{2,min} = 44^\circ$, ce qui correspond bien à $\Phi_{2,min} = 2\Psi + 90^\circ$. Pour cette valeur de la phase de détection, le signal à la fréquence $2f$ a l'allure d'une première dérivée de la raie, en accord avec (3.65.b).

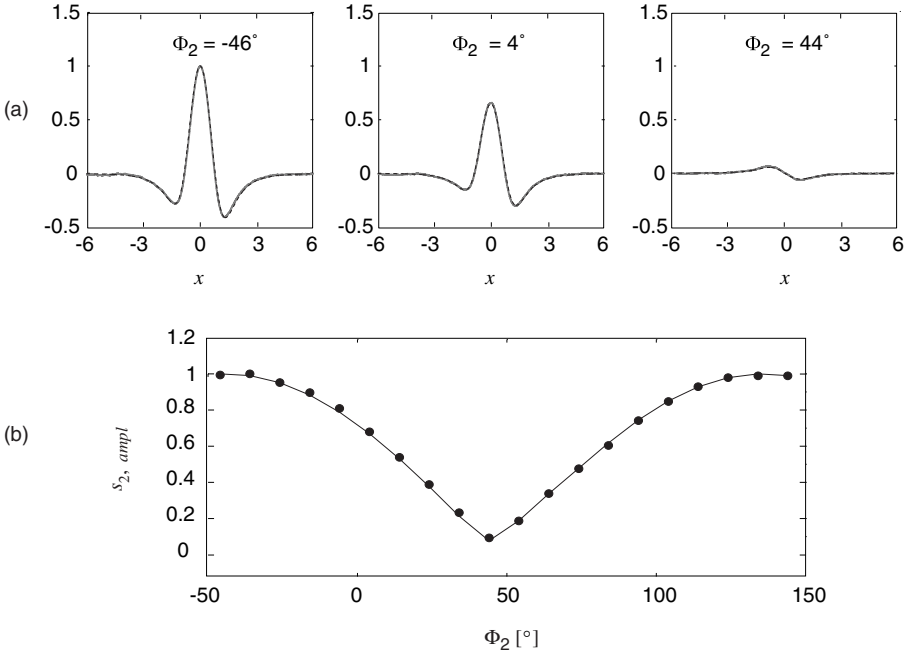


Fig. 4.12 (a) Signal à $2f$ pour différentes valeurs de la phase de détection Φ_2 . Les courbes grises sont des mesures expérimentales, celles en traitillés ont été calculées. (b) Amplitude ($s_{2, \text{ampl}}$) du signal à $2f$ en fonction de Φ_2 . Les points sont des mesures expérimentales et la courbe représente le résultat du modèle théorique.

c) Influence de la modulation IM

La modulation IM du laser est caractérisée par les paramètres p_Ω , p_ω et Ψ . Les coefficients p_Ω et p_ω décrivent la variation d'intensité du laser par rapport à sa variation de fréquence, pour les fréquences de modulation $F = \Omega/2\pi$ et $f = \omega/2\pi$ (voir le §3.4.3(b)). Ces paramètres sont des grandeurs propres au laser, qui sont fixes

pour une fréquence de modulation f donnée. Leur influence sur les signaux WMS peut néanmoins être analysée expérimentalement en changeant la fréquence de modulation du laser. Dans ce cas, les paramètres p_ω et Ψ sont simultanément modifiés, puisqu'ils sont tous deux dépendants de la fréquence de modulation. Il n'est donc pas possible d'évaluer séparément leur effet.

La Figure 4.13 représente le signal WMS obtenu à la fréquence $2f$ pour trois valeurs différentes des paramètres p_ω et Ψ . Pour les valeurs considérées ici, l'influence du coefficient p_ω est dominante par rapport au déphasage Ψ . L'asymétrie du signal est ainsi relativement faible lorsque p_ω est petit et elle augmente fortement avec ce paramètre.

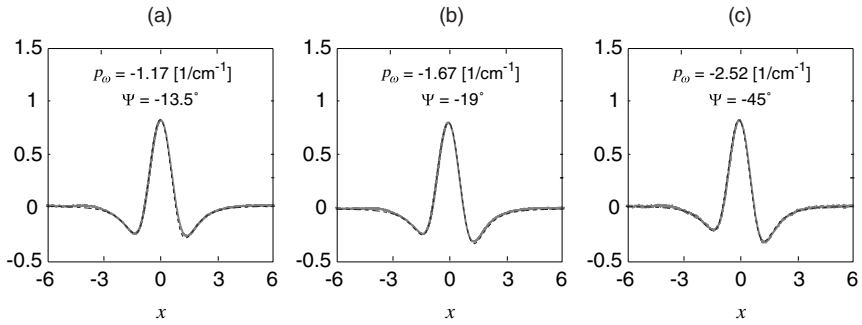


Fig. 4.13 Influence de la modulation IM sur le signal WMS à la fréquence $2f$. Les courbes expérimentales (en gris) sont obtenues pour (a) $f = 400 \text{ Hz}$, (b) $f = 4 \text{ kHz}$ et (c) $f = 40 \text{ kHz}$. Les courbes en traitillé représentent les signaux théoriques. Tous les signaux sont obtenus pour $m = 1$ et $p_\Omega = -1.05 \text{ [1/cm}^{-1}\text{]}$.

4.3.3. Mesure de la modulation FM du laser par la méthode WMS

La modulation FM du laser a été caractérisée à partir des signaux WMS obtenus d'après la méthode décrite au §3.4.5. Les paramètres $\Delta f/\Delta i$ et Ψ ont ainsi été déterminés en fonction de la fréquence de modulation et comparés aux résultats fournis par la méthode interférométrique conventionnelle.

a) Paramètre $\Delta f/\Delta i$

La Figure 4.14 illustre un exemple de mesure du paramètre $\Delta f/\Delta i$ du laser pour deux fréquences de modulation différentes ($f = 1 \text{ kHz}$ et 11 kHz). Le maximum $s_{2, \max}$ du signal à la deuxième harmonique est mesuré en fonction de l'amplitude de modulation du laser, pour la phase $\Phi_{2, \max} = 2\Psi$ maximisant le signal. En fittant les

données par la fonction (3.66) qui décrit la courbe $s_{2,max}(m)$ et en connaissant la largeur $\Delta\nu_r$ de la raie d'absorption, le paramètre $\Delta f/\Delta i$ du laser est déterminé.

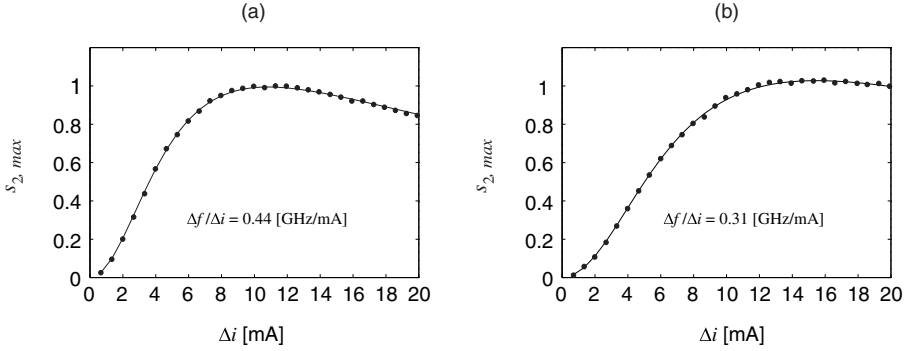


Fig. 4.14 Evolution du maximum du signal à $2f$ en fonction de l'amplitude de modulation pour $f = 1$ kHz (a) et $f = 11$ kHz (b). Les points représentent les mesures expérimentales et la courbe est le résultat d'un fit.

La Figure 4.15 montre l'évolution du paramètre $\Delta f/\Delta i$ en fonction de la fréquence de modulation. On retrouve la décroissance typique due à la diminution de l'effet thermique lorsque la fréquence augmente (voir le §2.5.3(b)). Les résultats sont en excellent accord avec ceux obtenus par la méthode interférométrique conventionnelle.

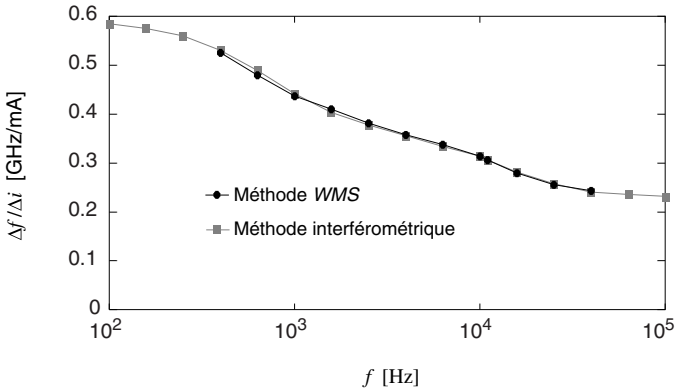


Fig. 4.15 Dépendance du paramètre $\Delta f/\Delta i$ du laser en fonction de la fréquence de modulation: comparaison entre les méthodes WMS (●) et interférométrique (■).

b) Déphasage Ψ

La Figure 4.16 représente un exemple de mesure du déphasage Ψ par la méthode WMS pour deux fréquences de modulation différentes ($f = 2.5$ kHz et $f = 15.8$ kHz). L'amplitude des signaux aux fréquences $2f$ et $3f$ est représentée en fonction de la phase de détection Φ_n . La différence de position entre les minima de ces deux courbes correspond au déphasage Ψ entre les modulations IM et FM (voir le §3.4.5(b)).

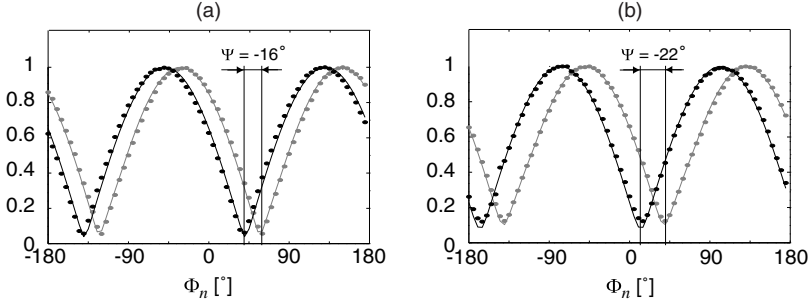


Fig. 4.16 Evolution de l'amplitude des signaux WMS à $2f$ (en gris) et $3f$ (en noir) en fonction de la phase de détection pour $f = 2.5$ kHz (a) et $f = 15.8$ kHz (b). Dans les deux cas, on a $m = 1$. Les points représentent les mesures expérimentales et les courbes sont le résultat du modèle théorique.

La Figure 4.17 montre l'évolution du déphasage en fonction de la fréquence de modulation. On retrouve la décroissance monotone typique du déphasage lorsque la fréquence augmente (voir le §2.5.3(c)). Les résultats correspondent très bien à ceux obtenus par la méthode interférométrique conventionnelle.

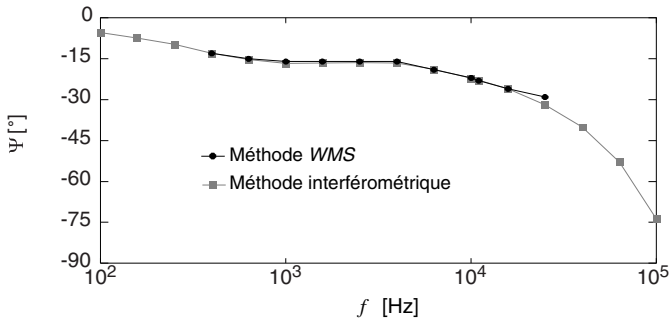


Fig. 4.17 Dépendance du déphasage Ψ du laser en fonction de la fréquence de modulation: comparaison entre les méthodes WMS (●) et interférométrique (■).

c) *Evaluation de la méthode*

L'utilisation de la méthode *WMS* pour la détermination des paramètres de modulation FM d'un laser a montré d'excellents résultats, tant pour le paramètre $\Delta f/\Delta i$ que pour le déphasage Ψ . Son seul inconvénient est sa limitation à une plage de fréquences situées approximativement entre 400 Hz et 50 kHz. Pour les fréquences supérieures, la détection n'est plus réalisable avec un amplificateur synchrone classique, tandis que pour les fréquences inférieures, les signaux *WMS* ne présentent plus un rapport signal sur bruit suffisant.

La méthode de mesure du paramètre $\Delta f/\Delta i$ du laser requiert également une connaissance précise de la largeur $\Delta \nu_r$ de la raie d'absorption utilisée, puisque le paramètre $\Delta f/\Delta i$ lui est directement proportionnel. Par contre, la largeur de la raie n'entre pas en considération pour la mesure du déphasage Ψ . La méthode *WMS* s'applique donc plus facilement à la mesure du déphasage IM-FM qu'à celle de la modulation FM. Elle présente de plus un avantage non négligeable par rapport à la méthode interférométrique traditionnelle pour la mesure des paramètres de modulation FM. La méthode interférométrique nécessite en effet un détecteur relativement rapide, surtout si une bonne précision des paramètres $\Delta f/\Delta i$ et Ψ est nécessaire. En effet, il faut détecter un nombre de franges d'interférences élevé pour obtenir une bonne précision sur les paramètres cherchés. Typiquement, entre 20 et 40 franges par période de modulation sont nécessaires. Ceci implique l'utilisation d'un détecteur de bande passante approximativement 100 fois supérieure à la fréquence de modulation. Pour la méthode *WMS*, une bande passante nettement inférieure est suffisante, puisqu'il suffit de pouvoir détecter les 2^{ème} et 3^{ème} harmoniques de la fréquence de modulation.

4.4. Application à la détection de traces de gaz

Un capteur de traces de gaz (le CO₂ en l'occurrence) a été développé sur la base d'une technique de modulation d'un laser DFB. La mesure se faisant à pression atmosphérique, la méthode *WMS* est la mieux adaptée, puisqu'à cette pression, la largeur des raies d'absorption est de plusieurs GHz (voir le §1.6.2). Cette méthode a été mise en œuvre avec un laser DFB émettant vers 2004 nm (Sensors Unlimited). Ses caractéristiques principales ont été données dans le Tableau 2.1 et son comportement en modulation a été décrit dans le §2.5.3.

4.4.1. Principe de la mesure

Le spectre d'absorption de l'air dans la plage spectrale d'émission du laser est représenté dans la Figure 4.18. Il a été obtenu en variant la température du laser entre 10°C et 50°C, ce qui déplace sa raie d'émission entre 2002 nm et 2008 nm approximativement. Cette plage spectrale est suffisante pour couvrir une dizaine de raies de vibration-rotation du CO₂. Parmi elles, les mieux adaptées pour la mesure de traces de CO₂ sont les raies R16 (2004 nm) et R18 (2003.5 nm). Elles figurent non seulement parmi les plus intenses, mais elles ne nécessitent également qu'un faible échauffement du laser, puisqu'elles sont atteintes respectivement pour des températures de 24°C et de 20°C. Finalement, elles sont libres d'interférences avec la vapeur d'eau, contrairement à plusieurs autres raies du CO₂. En effet, bien que l'intensité des raies d'absorption du H₂O soit plus de deux ordres de grandeur inférieure à celle du CO₂ (voir la Figure 4.18(b)), la vapeur d'eau est présente en quantité importante dans l'atmosphère (de l'ordre de 1.2% pour une humidité relative de 50% à 20°C), de sorte que l'absorption correspondante est élevée.

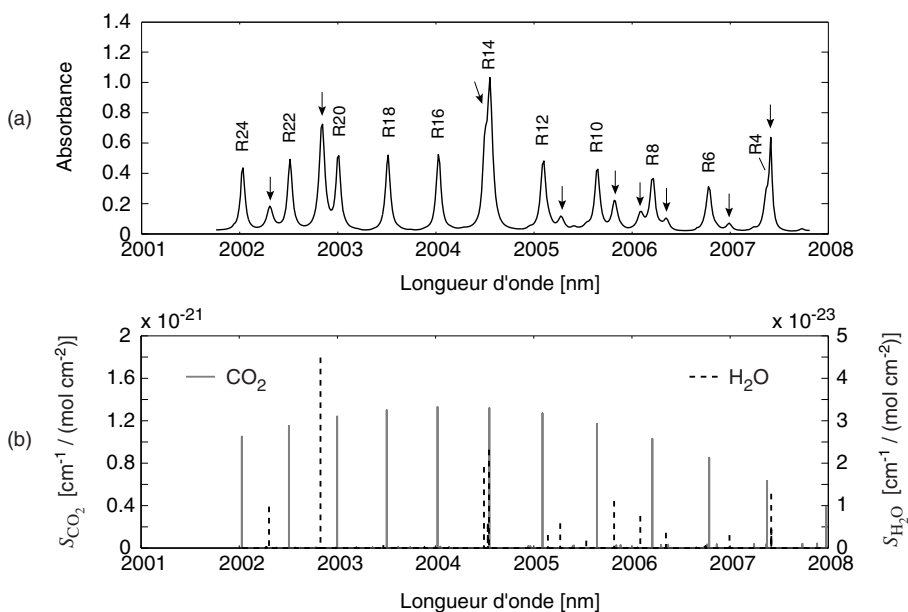


Fig. 4.18 (a) Mesure expérimentale de l'absorption de l'air à $\lambda = 2 \mu\text{m}$ sur une longueur d'interaction de 100 m. Les raies indexées correspondent au CO₂, alors que celles indiquées par des flèches sont dues aux interférences de la vapeur d'eau. (b) Position et intensité des raies du CO₂ et de la vapeur d'eau selon Hitran.

L'avantage de la méthode *WMS* pour la mesure de traces de gaz est que les signaux obtenus sont directement proportionnels à l'absorbance (voir le §3.4.3), donc à la concentration de la substance à mesurer. La seule exception est représentée par le signal à la fréquence de modulation elle-même, qui apparaît autour d'un niveau de base non-nul dû à la modulation d'intensité du laser (niveau *RAM*, voir le §3.3.3(a)). Pour toutes les harmoniques supérieures, le niveau de base est nul et par conséquent aucun signal n'est détecté en absence de substance absorbante. Ceci représente un cas idéal, dans lequel la réponse du laser est parfaitement linéaire et où aucune source de bruit n'est prise en compte. En réalité, de faibles non-linéarités dans le comportement du laser produisent un signal de base non-nul aux harmoniques $n \geq 2$. Différentes sources de bruit, qui seront décrites ultérieurement (voir le §4.4.5), contribuent également au signal de base et limitent de ce fait la sensibilité de détection.

La mesure des signaux aux harmoniques paires est utilisée pour déterminer la concentration du gaz, car les signaux obtenus présentent un maximum au centre de la raie d'absorption, dont la valeur est proportionnelle à la concentration¹. La deuxième harmonique est la plus utilisée, car les signaux obtenus sont plus élevés qu'aux fréquences supérieures et les amplificateurs synchrones commerciaux permettent le plus souvent d'effectuer directement une détection à $2f$. Dans ce cas, l'amplitude du signal au centre de la raie est donné en fonction de l'indice de modulation m et de la concentration C du gaz selon (3.66) et (3.47)

$$s_{2,max} = I_0 \frac{LCN_{tot}}{\pi \Delta \nu_r} \left[\frac{-4}{m^2} + \frac{2}{m^2} \frac{m^2 + 2}{\sqrt{m^2 + 1}} \right], \quad (4.3)$$

où I_0 est la puissance optique incidente, L la longueur d'interaction et N_{tot} représente la densité totale de molécules, donnée par (1.72). Des harmoniques paires supérieures sont parfois également utilisées [8-10], car elles permettent d'obtenir un rapport signal sur bruit légèrement meilleur. L'expression (4.3) est valable dans la limite des faibles absorptions ($\alpha L \ll 1$). Lorsque cette condition n'est pas remplie, le signal n'est plus proportionnel à la concentration, comme le montre la Figure 4.19.

¹ Le maximum du signal à la fréquence $2nf$ correspond exactement au centre de la raie d'absorption uniquement pour une modulation FM pure. La modulation d'intensité résiduelle provoque un déplacement du maximum du signal par rapport au centre de la raie. Ce dernier est cependant faible et peut être négligé dans la plupart des cas (voir la Figure 3.21).

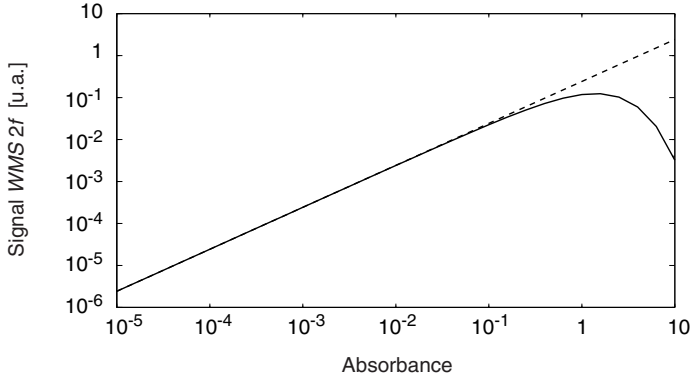


Fig. 4.19 Signal WMS à la fréquence $2f$ au centre de la raie ($x = 0$) en fonction de l'absorbance. La courbe en traitillé correspond au cas des faibles absorbances, donnée par l'expression (4.3), alors que la courbe noire représente le calcul exact.

Les signaux aux harmoniques impaires s'annulent quant à eux au centre de la raie¹. Ils peuvent donc être utilisés pour stabiliser la fréquence d'émission du laser sur une raie d'absorption de la substance à mesurer. Le système développé utilise ainsi deux cellules de gaz et une détection à deux harmoniques différentes:

- Une *cellule de mesure*, combinée avec une détection à la fréquence $2f$, est utilisée pour la détermination de la concentration du gaz.
- Une *cellule de référence*, contenant une concentration donnée du gaz à mesurer, sert à stabiliser la fréquence d'émission du laser sur une raie d'absorption de la substance (voir le §4.4.4). Pour cela, une détection du signal à la fréquence $3f$ est effectuée.

En plus des deux faisceaux traversant les cellules, un troisième est utilisé afin de soustraire l'absorption du CO_2 et de la vapeur d'eau atmosphériques qui a lieu en dehors des cellules. Le schéma du dispositif expérimental complet est décrit dans le §4.4.2, alors que les paragraphes suivants présentent différents aspects de la réalisation du capteur.

¹ Les signaux aux harmoniques impaires s'annulent exactement au centre de la raie seulement dans le cas d'une modulation FM pure. La présence de la modulation d'intensité résiduelle provoque un faible déplacement du zéro du signal par rapport au centre de la raie, qui peut généralement être négligé, comme cela sera montré ultérieurement (§4.4.4).

4.4.2. Description du dispositif expérimental

La Figure 4.20 illustre le dispositif expérimental utilisé pour la mesure de traces de CO_2 . Le faisceau émis par le laser est collimé à l'aide d'un miroir parabolique hors-axe (OAP), puis est séparé en trois bras à l'aide de deux lames séparatrices:

- Dans le *bras de mesure*, le faisceau est injecté dans une cellule multipass de type Herriott [11]. Elle est constituée de deux miroirs astigmatiques de haute réflectivité, permettant d'obtenir une longueur d'interaction maximale de 100 mètres dans un volume réduit, grâce à des réflexions multiples entre les miroirs.
- Dans le *bras de stabilisation*, le faisceau traverse une cellule de longueur $L = 1$ m, contenant une concentration donnée du gaz à mesurer.
- Le *bras de référence* sert à soustraire l'absorption du CO_2 atmosphérique qui a lieu en dehors des cellules. Pour cela, la longueur des trois bras en dehors des cellules est soigneusement égalisée.

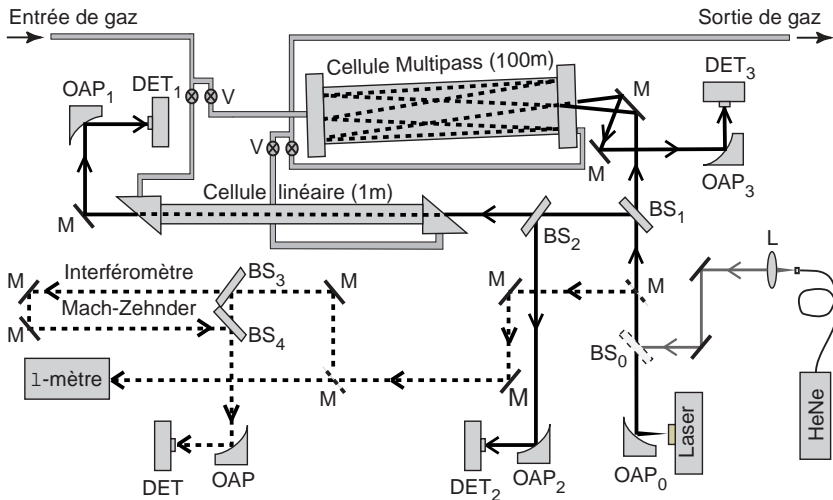


Fig. 4.20 Schéma du dispositif expérimental pour la mesure de traces de gaz par la méthode WMS. OAP: miroir parabolique; BS: lame séparatrice; M: miroir; DET: détecteur; V: vanne.

Dans chaque bras, le faisceau est focalisé sur un photodétecteur en InGaAs (longueur d'onde de coupure $2.6 \mu\text{m}$) et un amplificateur à gain variable permet

d'égaliser les signaux des trois détecteurs. Le signal de référence est ensuite soustrait aux deux autres et une détection synchrone est effectuée sur ces signaux différentiels.

Afin de réduire le bruit interférométrique qui limite généralement la sensibilité des capteurs de traces de gaz (voir le §4.4.5), il faut éviter la présence de toute cavité optique sur le trajet de la lumière. Pour cela, les lames séparatrices utilisées sont à faces non parallèles et munies d'une couche anti-réflexion. Les fenêtres de la cellule linéaire sont orientées à l'angle de Brewster et les photodétecteurs sont légèrement inclinés par rapport aux faisceaux incidents.

Un laser HeNe est superposé au faisceau infrarouge à l'aide d'une lame semi-transparente amovible. Il est utilisé pour aligner le système. Le faisceau infrarouge peut également être dirigé vers un wavemètre ou un interféromètre de Mach-Zehnder à l'aide de miroirs mobiles. Le wavemètre est utilisé pour déterminer la longueur d'onde d'émission du laser, alors que l'interféromètre sert à caractériser sa modulation FM (voir le §2.5.2).

4.4.3. Compensation par le signal de référence

Après les constituants majeurs que sont l'azote (78%) et l'oxygène (21%), le CO₂ et la vapeur d'eau figurent parmi les composants principaux de l'atmosphère, avec des concentrations respectives de 350 ppm et de l'ordre de 1%. Pour pouvoir détecter des traces de CO₂ dans une cellule, il faut donc pouvoir s'affranchir de l'absorption du CO₂ atmosphérique et de la vapeur d'eau qui a lieu sur le trajet lumineux situé en dehors de la cellule. Pour cela, on utilise un bras de référence dont la longueur est identique à celle du bras de mesure en dehors de la cellule. Le signal de référence est soustrait au signal de mesure, puis une détection synchrone est effectuée à l'une des harmoniques de la fréquence de modulation. L'effet de cette compensation est illustré dans la Figure 4.21 pour le signal à la 2^{ème} harmonique. En plus de la suppression du signal dû à l'absorption hors de la cellule, la compensation réduit également fortement l'effet des non-linéarités dans le comportement du laser et permet d'améliorer par conséquent la sensibilité de détection. En effet, en absence de compensation par la référence, le signal *WMS* à la deuxième harmonique présente un niveau de base important, dont l'amplitude est du même ordre de grandeur que le signal produit par l'absorption du CO₂ atmosphérique en dehors de la cellule. Lorsque la compensation par la référence est active, le niveau de base du signal *WMS* est réduit d'un facteur 15 environ, ce qui améliore d'autant le seuil de détection.

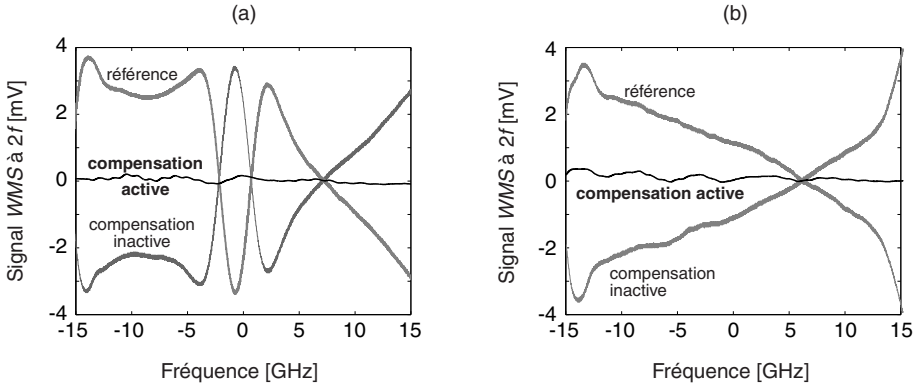


Fig. 4.21 Effet de la compensation sur le signal WMS à la fréquence $2f$ obtenu sur la raie R16 du CO_2 (a) et en dehors d'une raie d'absorption (b).

La diminution du bruit est également apparente sur la Figure 4.22, représentant une mesure à l'analyseur de spectre du signal détecté avec et sans compensation par la référence. On constate que lorsque la compensation est active, le bruit est réduit de plus de 10 dB dans toute la plage spectrale considérée et même de 45 dB pour le signal dû à la modulation d'intensité du laser (signal RAM).

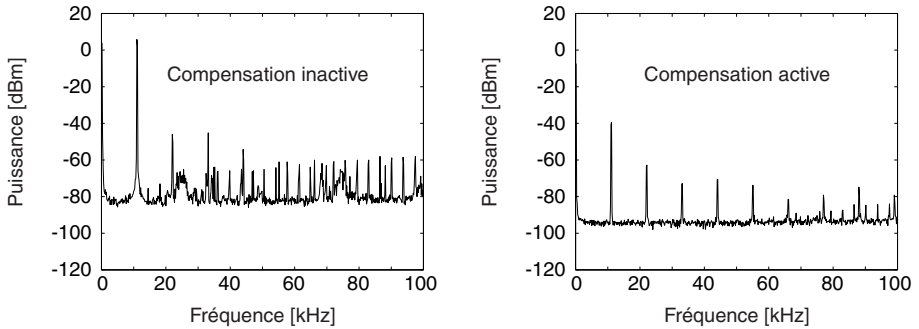


Fig. 4.22 Effet de la compensation par le signal de référence sur la distribution spectrale du bruit détecté entre 0 et 100 kHz. Le laser est modulé à 11 kHz.

Pour que l'efficacité de la compensation soit optimale, les signaux détectés doivent être identiques aussi bien en amplitude qu'en phase. Un faible déphasage entre les signaux de mesure et de référence empêche en effet leur soustraction complète. Il est donc nécessaire de disposer de détecteurs ayant des caractéristiques semblables et l'utilisation de détecteurs identiques dans les trois bras est préférable.

4.4.4. Stabilisation de la fréquence d'émission du laser

Pour la détection de traces de gaz, il n'est pas nécessaire de mesurer la totalité du signal *WMS* à la fréquence $2f$, c'est-à-dire de balayer la raie du laser à travers la raie d'absorption. En effet, le maximum de ce signal est directement proportionnel à la concentration cherchée, d'après l'expression (4.3), et il suffit de mesurer cette valeur pour déterminer la concentration du gaz. Ceci s'effectue en ajustant la fréquence d'émission du laser sur le maximum du signal à $2f$. Cependant, la fréquence d'un laser n'est pas constante au cours du temps, mais a tendance à dériver lentement, même si le laser est stabilisé en température. Ceci provoque des variations incorrectes de la concentration mesurée. La Figure 4.23 illustre la dérive en fréquence du laser utilisé. Malgré une stabilisation en température de l'ordre de 0.01°C , sa fréquence dérive de 300 MHz durant quelques heures, ce qui induit une variation erronée, supérieure à 4%, de la concentration de CO_2 mesurée. Une mesure précise de la concentration nécessite donc de stabiliser la fréquence d'émission du laser sur la raie d'absorption considérée.

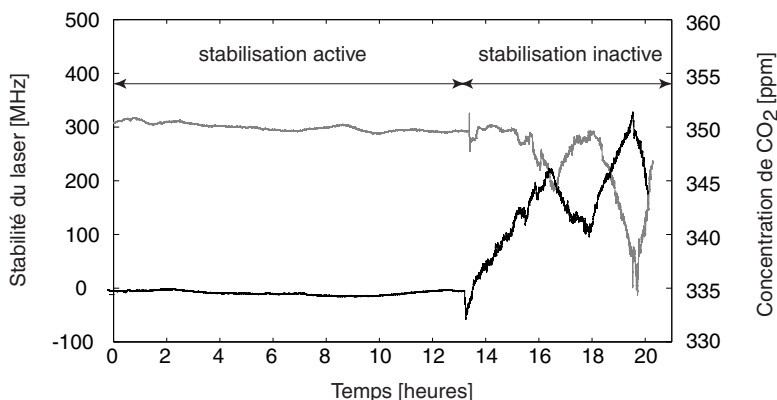


Fig. 4.23 Variation de la fréquence du laser (en noir) et influence sur la mesure de la concentration de CO_2 (en gris) avec et sans stabilisation du laser.

La stabilisation de la fréquence du laser sur la raie d'absorption peut se faire à partir du signal *WMS* à la $3^{\text{ème}}$ harmonique ou à toute autre harmonique impaire supérieure¹ [12-13]. Ces signaux s'annulent en effet au voisinage du centre de la raie

¹ Le signal à la première harmonique f n'est pas utilisable pour la stabilisation du laser, car il ne s'annule pas au centre de la raie d'absorption, à cause de la contribution de la modulation IM.

d'absorption ($x = 0$) et leur amplitude varie linéairement avec l'écart en fréquence autour de ce point. En se plaçant dans cette zone linéaire, le signal à $3f$ peut donc servir à mesurer les fluctuations de fréquence du laser ou à le stabiliser sur une raie d'absorption, en utilisant ce signal comme un signal d'erreur dans une boucle de régulation de type PID. Le signal d'erreur est ajouté au courant d'alimentation du laser, de façon à centrer en permanence la fréquence d'émission sur la raie d'absorption considérée.

A cause de la modulation IM, la fréquence de stabilisation du laser ne correspond pas exactement au centre de la raie d'absorption. En effet, la position où le signal à la fréquence $3f$ s'annule est décalée d'une valeur Δx_3 par rapport au centre de la raie. La Figure 4.24(a) illustre ce décalage en fonction des paramètres de modulation p_Ω et p_ω . Bien qu'il atteigne plusieurs % de la largeur de la raie, son influence sur le signal à la fréquence $2f$, utilisé pour la mesure de la concentration du gaz, est négligeable. La Figure 4.24(b) montre en effet que la différence entre le maximum du signal à $2f$ et sa valeur au point de stabilisation du laser n'est que de quelques %. L'effet de la stabilisation est illustré sur la Figure 4.23. Lorsqu'elle est active, les fluctuations de la fréquence d'émission sont réduites à une dizaine de MHz sur une période de plusieurs heures, ce qui correspond à une stabilité relative en fréquence $\Delta\nu/\nu_0 < 10^{-7}$. La mesure de la concentration de CO_2 est alors stable en dessous du %.

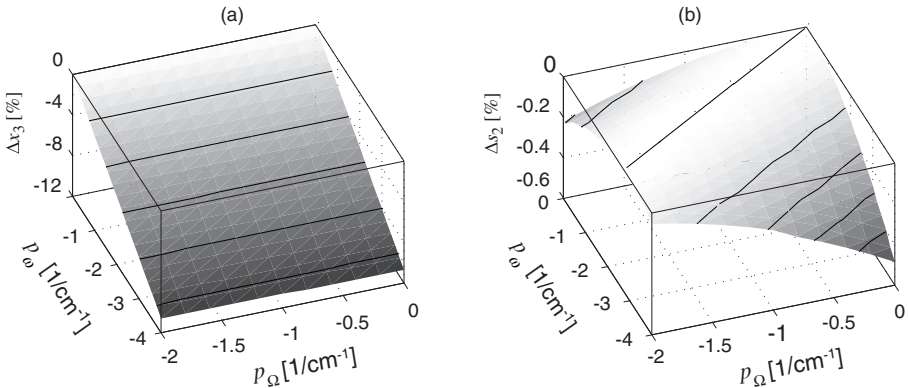


Fig. 4.24 (a) Décalage Δx_3 entre le zéro du signal WMS à $3f$ et le centre de la raie d'absorption en fonction des paramètres de modulation p_ω et p_Ω . Le décalage est normalisé par rapport à la largeur de la raie. (b) Différence (en %) entre le maximum du signal à $2f$ et la valeur obtenue au point de stabilisation du laser. Ces courbes ont été obtenues pour $m = 1$.

4.4.5. Bruit et limite de détection

La sensibilité de détection d'un capteur de gaz peut être évaluée à partir du rapport signal sur bruit (SNR) obtenu pour une concentration donnée C de la substance à mesurer. Lorsque la mesure de la concentration se fait par la détection du signal à la fréquence $2f$, le rapport signal sur bruit est donné par

$$SNR = \frac{s_{2,max}}{\sigma_2} , \quad (4.4)$$

où $s_{2,max}$ représente le signal WMS à la fréquence $2f$ au centre de la raie et σ_2 sa variance. La limite de détection d'un système est atteinte lorsque le signal est égal au bruit mesuré ($SNR = 1$), soit

$$C_{lim} = \frac{C}{SNR} . \quad (4.5)$$

Afin de pouvoir comparer la sensibilité de détection pour différentes substances, un seuil de détection peut être défini en terme de l'absorbance a

$$a_{lim} = \frac{a}{SNR} , \quad (4.6)$$

où $a = \alpha L$ et α est le coefficient d'absorption. La limite de détection décrite par (4.6) est propre à un instrument donné, mais rend difficile la comparaison entre des systèmes ayant des temps de réponse différents. Afin de faciliter cette comparaison, une limite de détection tenant compte de la bande passante Δf du système est définie [14]. Pour un bruit blanc, la variance est proportionnelle à Δf et une limite de détection correspondant à une bande passante de 1 Hz peut être extrapolée

$$a_{lim} @ 1 \text{ Hz} = \frac{a}{SNR \sqrt{\Delta f}} [\text{Hz}^{-1/2}] . \quad (4.7)$$

Différentes sources de bruit contribuent à la limitation de la sensibilité d'un capteur de traces de gaz. Il s'agit principalement du bruit thermique du système de détection (détecteur et amplificateur), du bruit de photons (bruit quantique) et du bruit du laser. Alors que les deux premiers sont généralement indépendants de la fréquence, le bruit du laser présente une forte dépendance fréquentielle, de type $1/f$ [15]. Un mode de fonctionnement limité par le bruit quantique a parfois été atteint

dans des capteurs utilisant des lasers suffisamment puissants et modulés à des fréquences élevées [8], de sorte que la contribution du bruit en $1/f$ soit négligeable. Cependant, un autre facteur contribue également au bruit du signal WMS et limite généralement en pratique la sensibilité de détection à des absorbances de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-5} . Il s'agit du *bruit interférométrique*, provoqué par des cavités optiques parasites situées sur le trajet optique. Ces cavités (étalons) produisent des franges d'interférences qui se superposent au signal à mesurer. Leur amplitude peut être suffisante pour masquer les signaux produits par de faibles raies d'absorption, ce qui limite la sensibilité du système. Le bruit interférométrique peut être produit par différents éléments (lentilles, fenêtres de cellule, lames séparatrices, détecteurs), mais il est particulièrement présent avec des cellules multipass [16]. Afin de le diminuer, il faut donc éviter la présence de toute cavité parasite, en soignant particulièrement l'alignement du système. Des éléments à faces non parallèles ou munies de couches anti-réflexion peuvent par exemple être utilisés. Le remplacement des lentilles par des composants optiques réfléchissants (miroirs paraboliques hors-axe) réduit également le bruit interférométrique. Malgré ces précautions, il reste néanmoins le facteur majeur de limitation de la sensibilité du système développé dans ce travail.

Plusieurs méthodes ont été proposées dans la littérature pour diminuer de façon active l'effet du bruit interférométrique. Elles consistent généralement à varier périodiquement la longueur du trajet optique, de façon à couvrir quelques intervalles spectraux libres de la cavité responsable de ce bruit. De cette manière, les franges d'interférences se déplacent légèrement et leur moyenne s'annule. Une telle méthode a été proposée par exemple à l'aide d'une lame mince orientée à l'angle de Brewster, à laquelle est appliquée une rotation périodique de faible amplitude [17]. D'autres moyens consistent à placer un miroir sur un élément piézoélectrique ou sur un haut-parleur en un point du trajet optique et de lui appliquer un mouvement oscillatoire de petite amplitude [18]. Finalement, l'utilisation d'une double modulation du laser (une fréquence pour la détection synchrone et une seconde, plus basse, provoquant un déplacement des franges d'interférences) a également permis de réduire l'effet du bruit interférométrique dans certains cas [19-20]. Toutes ces méthodes ont donné de bons résultats lorsque l'intervalle spectral des franges d'interférences est nettement différent de la largeur de la raie d'absorption à mesurer. Par contre, leur efficacité est fortement réduite lorsque ces deux grandeurs sont semblables, ce qui est malheureusement souvent le cas en pratique.

4.4.6. Réponse du système

La sensibilité de la méthode *WMS* a été déterminée à partir de la mesure du signal obtenu pour différentes concentrations de CO_2 . Dans ces mesures, le laser a été stabilisé sur la raie R16 du CO_2 par la méthode décrite au §4.4.4. Les mesures de sensibilité ont été effectuées pour la cellule linéaire de longueur $L = 1$ m et pour la cellule multipass avec $L = 20$ m. Dans le premier cas, la stabilisation de la fréquence d'émission du laser a été effectuée à partir du signal à la fréquence $3f$ obtenu pour la cellule multipass remplie d'air. Le signal à $2f$ pour la cellule linéaire a été mesuré pour différentes concentrations de CO_2 . Dans le second cas, la situation inverse a été considérée, à savoir que le signal à $3f$ de la cellule linéaire a servi à la stabilisation du laser et le signal à $2f$ de la cellule multipass a été mesuré en fonction de la concentration de CO_2 . Les différentes concentrations de CO_2 ont été produites à partir de mélanges calibrés (5 ppm, 50 ppm, 500 ppm et 5000 ppm de CO_2 dans du N_2), qui ont été dilués dans de l'azote à l'aide d'un mélangeur de gaz. Ce dernier est constitué de débit-mètres permettant de régler le flux des deux gaz à mesurer (N_2 et CO_2/N_2), de façon à obtenir un mélange de concentration donnée.

Pour chaque concentration, le signal à $2f$ est mesuré durant un intervalle de temps fixé (120 secondes), puis sa moyenne et sa variance sont calculées. Le rapport signal sur bruit, déterminé selon (4.4), permet de déterminer le seuil de détection du système. La Figure 4.25 représente le signal *WMS* et le rapport signal sur bruit obtenus en fonction de la concentration de CO_2 pour les deux cellules. Une très bonne linéarité du signal est obtenue pour la cellule linéaire. Dans le cas de la cellule multipass, le comportement devient non-linéaire pour des concentrations de quelques centaines de ppm. Ceci provient de la dépendance exponentielle de l'absorption, qui se manifeste pour les absorbances supérieures à 0.1 (voir la Figure 4.19). Le seuil de détection peut être extrapolé en posant $\text{SNR} = 1$. Il est de 0.37 ppm pour la cellule linéaire et de 36 ppb pour la cellule multipass avec une longueur $L = 20$ m.

Dans la méthode *WMS*, le signal est proportionnel à la longueur d'interaction L . La limite de détection varie donc en $1/L$ et on peut définir une sensibilité en terme d'absorbance, qui devrait être indépendante de la longueur de la cellule. Cette grandeur vaut respectivement $5.3 \cdot 10^{-6}$ et $1.0 \cdot 10^{-5}$ pour les cellules linéaire et multipass. Il y a donc un rapport 1.9 entre ces deux valeurs, contrairement à l'hypothèse émise ci-dessus. Ainsi la concentration minimale détectable n'est améliorée que d'un facteur 10 en passant de la cellule linéaire de 1 mètre à la cellule multipass de 20 mètres. Ceci est dû au fait qu'une cellule multipass génère un bruit

interférométrique plus élevé (voir la discussion du §4.4.5), ce qui diminue le rapport signal sur bruit et par conséquent le seuil de détection.

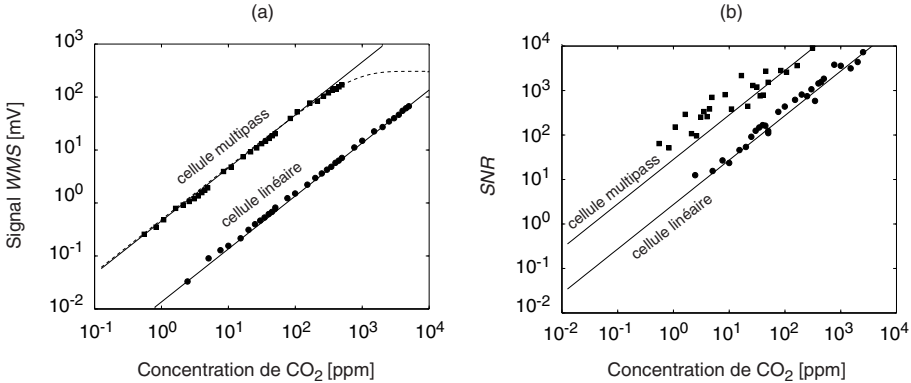


Fig. 4.25 (a) Signal *WMS* en fonction de la concentration de CO₂ pour les deux cellules. Les points sont des mesures expérimentales et les courbes représentent une régression linéaire. La courbe en traitillé est le résultat d'une régression tenant compte de la dépendance exponentielle de l'absorption à haute concentration pour la cellule multipass. (b) Rapport signal sur bruit en fonction de la concentration de CO₂ pour les deux cellules.

A partir des performances obtenues pour le CO₂, la sensibilité de détection pour d'autres substances dans l'infrarouge proche peut être estimée en considérant une absorbance minimale détectable identique. Les valeurs obtenues sont représentées dans le Tableau 4.3. Sur la base de ces estimations, des sensibilités inférieures au ppm peuvent être atteintes pour de nombreuses substances dans l'infrarouge proche, pour autant que des lasers soient disponibles aux longueurs d'onde concernées.

Molécule	λ [nm]	S [cm ⁻¹ /mol cm ⁻²]	g_{air} [cm ⁻¹]	$C \cdot L$ [ppm · m]
CO	2331	$3.6 \cdot 10^{-21}$	0.0599	0.11
CO ₂	2683	$5.8 \cdot 10^{-20}$	0.0734	0.008
H ₂ O	1365	$2.1 \cdot 10^{-20}$	0.0912	0.003
CH ₄	1654	$1.3 \cdot 10^{-21}$	0.0660	0.34
NH ₃	1963	$1.1 \cdot 10^{-21}$	0.0998	0.6
O ₂	761	$8.8 \cdot 10^{-24}$	0.0558	43
HF	1278	$7.7 \cdot 10^{-20}$	0.0850	0.007

Tableau 4.3 Estimation de la sensibilité de détection atteignable pour différentes molécules, en supposant une absorbance minimale détectable $a_{min} = 5.3 \cdot 10^{-6}$.

Références du chapitre 4

- [1] P. Werle, R. Mücke, F. D'Amato, T. Lancia, "Near-infrared trace-gas sensors based on room-temperature diode lasers", *Appl. Phys. B*, Vol. 67, pp. 307-315, 1998
- [2] P. Werle, "High frequency modulation spectroscopy: a sensitive technique for atmospheric pollutants", dans *Proc. SPIE 2092 Substance Detection Systems*, pp. 4-15, 1994
- [3] D.E. Cooper, R.E. Warren, "Frequency modulation spectroscopy with lead-salt diode lasers: a comparison of single-tone and two-tone techniques", *Appl. Optics*, Vol. 26, No. 17, pp 3726-3732, 1987
- [4] N.-Y. Chou, G.W. Sachse, "Single-tone and two-tone AM-FM spectral calculations for tunable diode laser absorption spectroscopy", *Appl. Optics*, Vol. 26, No. 17, pp 3584-3587, 1987
- [5] C.B. Carlisle, D.E. Cooper, "Tunable diode laser frequency modulation spectroscopy through an optical fiber: high-sensitivity detection of water vapor", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 56, No. 9, pp 805-807, 1990
- [6] L-G. Wang, D.A. Tate, H. Riris, T.F. Gallagher, "High-sensitivity frequency-modulation spectroscopy with a GaAlAs diode laser", *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 6, No. 5, pp 871-876, 1989
- [7] L.S. Rothman et al, "The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation): 1996 edition", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, Vol. 60, pp. 665-710, 1998
- [8] A.N. Dharamsi, "A theory of modulation spectroscopy with applications of higher harmonic detection", *J. Phys. D : Appl. Phys.*, Vol. 29, pp. 540-549, 1996
- [9] A.N. Dharamsi, Y. Lu, "High-resolution spectroscopy using high-order derivative techniques", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 65, No. 18, pp. 2257-2259, 1994
- [10] D.T. Cassidy, J. Reid, "Atmospheric pressure monitoring of trace gases using tunable diode lasers", *Appl. Optics*, Vol. 21, No. 7, pp. 1185-1190, 1982
- [11] J.B. McManus, P.L. Keabian, M.S. Zahniser, "Astigmatic mirror multipass absorption cell for long-path-atmospheric spectroscopy", *Appl. Optics*, Vol. 34, No. 18, pp. 3336-3348, 1995
- [12] V. Pevtschin, S. Ezekiel, "Investigation of absolute stability of water-vapor-stabilized semiconductor lasers", *Opt. Letters*, Vol. 12, No. 3, pp. 172-174, 1987
- [13] H. Tsuchida, M. Ohtsu, T. Tako, "Frequency stabilization of AlGaAs semiconductor laser to the absorption line of water vapor ", *Jap. J. Appl. Phys.*, Vol. 21, No. 1, pp. L1-L3, 1982

- [14] P. Werle, F. Slemr, M. Gehrtz, C. Bräuchle, "Quantum-limited FM-spectroscopy with a lead-salt diode laser", *Appl. Phys. B*, Vol. 49, pp. 99-108, 1989
- [15] P. Werle, "Spectroscopic trace gas analysis using semiconductor diode lasers", *Spectrochimica Acta Part A*, Vol. 52, pp. 805-822, 1996
- [16] J.A. Silver, A.C. Stanton, "Optical interference fringe reduction in laser absorption experiments", *Appl. Optics*, Vol. 27, No. 10 pp. 1914-1916, 1988
- [17] C.R. Webster, "Brewster-plate spoiler: a novel method for reducing the amplitude of interference fringes that limit tunable-laser absorption sensitivities", *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 2, No. 9, pp. 1464-1470, 1985
- [18] J.A. Silver, D.S. Bomse, A.C. Stanton, "Diode laser measurements of trace concentrations of ammonia in an entrained-flow coal reactor", *Appl. Optics*, Vol. 30, No. 12, pp. 1505-1511, 1991
- [19] D.T. Cassidy, J. Reid, "Harmonic detection with tunable diode lasers – two-tone modulation", *Appl. Phys. B*, Vol. 29, pp. 279-285, 1982
- [20] J. Reid, M. El-Sherbiny, B.K. Garside, E.A. Ballik, "Sensitivity limits of a tunable diode laser spectrometer, with application to the detection of N_2O at the 100-ppt level", *Appl. Optics*, Vol. 19, No. 19, pp. 3349-3353, 1980

Chapitre 5.

SPECTROSCOPIE PHOTOACOUSTIQUE

5.1. Introduction

Une méthode de détection de traces de gaz radicalement différente de celles présentées aux chapitres 3 et 4 a également été mise en œuvre en tirant parti des propriétés d'accordabilité et de modulation des lasers à semi-conducteur. Il s'agit de la spectroscopie photoacoustique. Utilisant le même phénomène physique de base que les méthodes de spectroscopie par modulation en transmission, soit l'absorption d'une radiation électromagnétique par les molécules du gaz à mesurer, elle en diffère sur deux points essentiels:

- i) L'énergie absorbée dans l'échantillon est mesurée directement via l'échauffement produit et non pas par l'intermédiaire de l'intensité transmise. Il s'agit donc d'une méthode de type calorimétrique [1], qui présente l'avantage de fournir un signal directement proportionnel à l'énergie absorbée dans le milieu. En particulier, aucun signal n'est généré en absence de substance absorbante, au contraire de la spectroscopie en transmission pour laquelle une faible absorption ne provoque qu'une minime variation d'un signal élevé.
- ii) Le signal de mesure n'est pas obtenu par une détection optique, mais par la mesure d'une onde sonore, générée suite à la relaxation non-radiative des molécules excitées par l'absorption d'un photon. Cette détection acoustique est effectuée à l'aide d'un microphone. La génération d'une onde acoustique à

partir d'une onde optique est due à l'*effet photoacoustique*, dont le principe est décrit dans le §5.2. Une description détaillée de la génération du signal photoacoustique dans une cellule de mesure est ensuite donnée dans le §5.3.

5.2. L'effet photoacoustique

Le principe de l'effet photoacoustique, également nommé parfois effet optoacoustique, est connu depuis fort longtemps, puisque son origine remonte à l'année 1880, lorsque Graham Bell découvrit ce phénomène dans les solides, puis dans les gaz [2]. Il a cependant fallu attendre la découverte de composants tels que le microphone, puis les lasers, pour que ce phénomène soit exploité activement en spectroscopie. Les principes de l'effet photoacoustique sont présentés ci-dessous, de même qu'un bref rappel historique des découvertes ayant mené à son application en spectroscopie.

L'effet photoacoustique consiste en la génération d'une onde acoustique dans un échantillon, suite à l'absorption d'une onde électromagnétique modulée à une fréquence audio. En effet, lorsqu'une onde optique de fréquence $\tilde{\nu}$ traverse un milieu gazeux absorbant, des molécules sont excitées de leur niveau initial E_0 vers un niveau d'énergie supérieur $E_1 = E_0 + hc\tilde{\nu}$. Elles retournent par la suite dans leur état initial en cédant l'énergie acquise selon différentes voies possibles:

- i) *Désexcitation radiative*: les molécules excitées ré-émettent un photon par émission stimulée ou spontanée.
- ii) *Photochimie*: elles initient une réaction photochimique.
- iii) *Transfert d'énergie inter-système*: elles transfèrent leur énergie à une autre molécule de la même espèce en l'excitant de l'état inférieur E_0 vers l'état supérieur E_1 .
- iv) *Désexcitation non-radiative*: elles transfèrent leur énergie par collisions à des molécules d'autres espèces, qui l'acquièrent sous forme d'énergie de translation. Cette augmentation de l'énergie cinétique du système provoque un échauffement local du milieu.

L'effet photoacoustique résulte du dernier processus. En effet, lorsque l'intensité de l'onde optique incidente est modulée à une fréquence audio, une variation

périodique de la température de l'échantillon apparaît à la même fréquence¹. Ceci produit une expansion thermique du milieu et génère une modulation de la pression, c'est-à-dire une onde acoustique.

Lorsqu'il découvrit ce phénomène, Bell le décrivit comme la production de son par la lumière. Le dispositif qu'il utilisa fut baptisé le photophone et il servit ensuite à créer un nouveau type de communication téléphonique [3]. Ce système consistait en un miroir activé par la voix d'un opérateur, qui servait à défléchir la lumière du soleil. Le faisceau ainsi modulé était dirigé vers une cellule de sélénium incorporée dans un circuit téléphonique traditionnel. La résistance électrique du sélénium variant avec l'intensité lumineuse incidente, le faisceau lumineux modulé par la voix reproduisait électriquement la parole de l'opérateur.

Après l'agitation initiale qui suivit la découverte de Bell, l'expérimentation sur l'effet photoacoustique cessa assez rapidement. Ce phénomène fut en effet considéré comme une curiosité intéressante, mais sans grande valeur scientifique et pratique. Il trouva cependant un regain d'intérêt suite à la découverte du microphone 50 ans plus tard. L'effet photoacoustique commença à être utilisé en spectroscopie en 1938 à Leningrad par Viengerov [4], pour étudier l'absorption infrarouge dans les gaz et évaluer la concentration d'espèces dans des mélanges gazeux. Les sources utilisées étaient alors des corps noirs infrarouges, tels que des filaments de Nernst. Un spectromètre infrarouge à gaz basé sur l'effet photoacoustique fut développé. On le nomma le spectrophone.

Un deuxième renouveau de la technique apparut suite à la découverte des lasers. En effet, ces sources monochromatiques et puissantes sont particulièrement bien adaptées aux applications spectroscopiques de l'effet photoacoustique. La plupart des travaux ont été effectués à ce jour avec des lasers puissants émettant dans l'infrarouge moyen, tels que des lasers à CO_2 ou à CO , délivrant jusqu'à plusieurs watts de puissance moyenne [1, 5, 6]. On a cherché dans ce travail à mettre en œuvre cette technique sous une forme quelque peu différente, soit en utilisant des lasers à semi-conducteur dans l'infrarouge proche. Bien que nettement moins puissants, ils possèdent toutefois des propriétés intéressantes pour la spectroscopie photoacoustique, telles que leur accordabilité en longueur d'onde ou la possibilité de les moduler en fréquence plutôt qu'en intensité, ce qui apporte certains avantages qui seront décrits ultérieurement.

¹ On considère ici le cas où la période de modulation est grande par rapport au temps de vie du processus (iv).

5.3. Génération du signal photoacoustique

La description du signal photoacoustique produit dans un échantillon gazeux s'obtient en deux étapes. La première consiste à déterminer l'échauffement du milieu créé par la radiation absorbée, puis la seconde traite de la production de l'onde acoustique par cette source de chaleur modulée. Ces deux aspects sont traités successivement dans les §5.3.1 et 5.3.3. Dans l'intervalle, le §5.3.2 décrit les modes acoustiques d'une cavité cylindrique, qui constituent une étape nécessaire au calcul du signal photoacoustique.

5.3.1. Echauffement du milieu

L'augmentation de température d'un échantillon gazeux excité par un faisceau laser modulé en intensité peut être décrit en représentant les molécules absorbantes par un système à deux niveaux [7]. Ce dernier est constitué d'un état fondamental d'énergie E_0 , contenant $N - N'$ molécules et d'un état excité d'énergie E_1 , contenant N' molécules. L'équation de bilan pour le niveau excité s'écrit

$$\frac{dN'}{dt} = (N - N')\sigma\phi - N'\sigma\phi - \frac{N'}{\tau}, \quad (5.1)$$

Où σ est la section efficace d'absorption et ϕ le flux de photons. Le temps de vie τ de l'état excité est donné par

$$\tau^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1}, \quad (5.2)$$

où τ_r et τ_{nr} représentent respectivement les taux de désexcitation radiative et non-radiative. Le premier terme du membre de droite de l'expression (5.1) représente l'absorption de photons de fréquence $\tilde{\nu}_{laser} = (E_1 - E_0)/hc$. Les deuxième et troisième termes sont dus aux émissions stimulée et spontanée de photons. Pour une excitation d'un état vibrationnel des molécules du gaz et dans des conditions atmosphériques typiques, τ_{nr} est de l'ordre de $10^{-6} - 10^{-9}$ s, tandis que τ_r est compris entre 10^{-1} et 10^{-3} s [1]. Ainsi le temps de vie des niveaux vibrationnels est long par rapport au temps nécessaire pour une désexcitation par collision et τ peut être approximé par τ_{nr} . Toute l'énergie absorbée dans le milieu se retrouve sous forme de chaleur. Ce n'est pas le cas par contre lorsque des états électroniques sont excités, car pour ceux-ci, une désexcitation radiative ou même l'initiation de réactions chimiques peut prendre une grande importance par rapport à la désexcitation par collisions [8]. Pour de faibles absorptions, le taux d'excitation $\sigma\phi$ est faible, de sorte que la densité de l'état excité est petite par rapport à la densité totale de molécules ($N' \ll N$). Le

terme d'émission stimulée peut donc être négligé dans l'équation de bilan, qui se réduit à

$$\frac{dN'}{dt} = N\sigma\phi - \frac{N'}{\tau} . \quad (5.3)$$

Dans le cas d'une modulation sinusoïdale de l'intensité incidente, le flux de photons s'exprime comme

$$\phi = \phi_0 (1 + e^{i\omega t}) , \quad (5.4)$$

où $\omega = 2\pi f$ est la pulsation de la modulation. L'équation de bilan s'écrit alors

$$\frac{dN'}{dt} = N\sigma\phi_0 (1 + e^{i\omega t}) - \frac{N'}{\tau} . \quad (5.5)$$

Dans l'expression (5.5), seuls les termes dépendant du temps à la fréquence ω contribuent à la génération du signal photoacoustique. En cherchant une solution du type

$$N' = N'_0 e^{i\omega t} , \quad (5.6)$$

on obtient

$$N'_0 = \frac{N\sigma\phi_0\tau}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}} e^{-j\varphi} , \quad (5.7)$$

où $\varphi = \arctg(\omega\tau)$ représente le déphasage entre le flux de photons et la densité N' de molécules dans l'état excité. La solution de (5.5) s'écrit finalement

$$N' = \frac{N\sigma\phi_0\tau}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}} e^{i(\omega t - \varphi)} . \quad (5.8)$$

L'énergie thermique déposée dans le milieu par unité de volume et de temps, notée H , est reliée à la densité de l'état excité par

$$H = N' \frac{hc\Delta\tilde{\nu}}{\tau_{nr}} , \quad (5.9)$$

où $hc\Delta\tilde{\nu}$ est l'énergie thermique moyenne cédée lors d'une relaxation non-radiative de l'état excité. Dans un modèle à deux niveaux, on considère que le processus de relaxation produit une transition de l'état excité vers le niveau fondamental, d'où

$\Delta\tilde{\nu} \equiv \tilde{\nu}_{laser}$. En tenant encore compte de $\tau \equiv \tau_{nr}$ et de (5.8), l'énergie thermique acquise par le milieu par unité de volume et de temps s'écrit finalement

$$H = N' \frac{hc\tilde{\nu}_{laser}}{\tau} = H_0 e^{i(\omega\tau - \varphi)}, \quad (5.10.a)$$

$$\text{où } H_0 = \frac{N\sigma I_0}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}}, \quad (5.10.b)$$

et $I_0 = \phi_0 hc\tilde{\nu}_{laser}$ représente l'intensité lumineuse incidente.

Pour des fréquence de modulation pas trop élevées ($\omega \ll 10^6 \text{ s}^{-1}$), on a

$$\omega\tau \ll 1, \quad (5.11)$$

de sorte que l'échauffement du milieu se réduit à

$$H = H_0 e^{i\omega\tau}, \quad (5.12.a)$$

$$\text{et } H_0 = \alpha I_0, \quad (5.12.b)$$

où $\alpha = N\sigma$ est le coefficient d'absorption du milieu. La condition (5.11) est généralement satisfaite en pratique, puisque les fréquences de modulation utilisées sont typiquement comprises entre quelques centaines de Hz et quelques dizaines de kHz. Dans ces conditions, l'échauffement du milieu est en phase avec la modulation de l'intensité optique, puisque le déphasage φ est nul. L'amplitude H_0 de l'énergie thermique acquise par le milieu correspond simplement à l'énergie optique absorbée, soit αI_0 . Finalement, la distribution spatiale de la source de chaleur H dépend de la forme du faisceau optique d'excitation.

5.3.2. Modes acoustiques d'une cavité

L'énergie thermique $H(\mathbf{r}, t)$ déposée dans un échantillon suite à l'absorption de photons et à la désexcitation non-radiative des molécules génère deux ondes indépendantes dans le milieu: une onde acoustique et une onde thermique [8-10]. Elles sont décrites dans le cas le plus général à partir des lois de la mécanique des fluides et de la thermodynamique, soit les équations de la diffusion thermique, de Navier-Stokes, de continuité et une équation d'état. Les grandeurs physiques caractérisant ces processus sont la température T , la pression P , la densité ρ et les trois composantes de la vitesse \mathbf{v} des particules. Ce problème complexe ne peut être résolu que dans des cas particuliers. Par exemple, lorsque la variation des grandeurs physiques concernées est faible, les différentes équations peuvent être linéarisées.

C'est le cas en spectroscopie photoacoustique, car la variation des grandeurs P , T et ρ produite par l'absorption de lumière est faible par rapport aux valeurs d'équilibre P_0 , T_0 et ρ_0 . En introduisant comme nouvelles variables les différences

$$\begin{cases} p(\mathbf{r}, t) = P(\mathbf{r}, t) - P_0(\mathbf{r}, t) \\ T_a(\mathbf{r}, t) = T(\mathbf{r}, t) - T_0(\mathbf{r}, t) \\ \rho_a(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) - \rho_0(\mathbf{r}, t) \end{cases}, \quad (5.13)$$

une équation d'onde linéarisée est obtenue

$$\nabla^2 p(\mathbf{r}, t) = \frac{\gamma}{c_s^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \left(\frac{4\eta}{3\rho_0} + \frac{\eta_b}{\rho_0} \right) \frac{\partial}{\partial t} \right] \left(p(\mathbf{r}, t) - \frac{\beta}{\kappa_T} T_a(\mathbf{r}, t) \right), \quad (5.14)$$

ainsi qu'une équation de diffusion

$$\frac{K}{\rho_0 C_p} \nabla^2 T_a(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \left[T_a(\mathbf{r}, t) - \frac{\gamma-1}{\gamma\beta} \kappa_T p(\mathbf{r}, t) \right] - \frac{H(\mathbf{r}, t)}{\rho_0 C_p}. \quad (5.15)$$

Dans ces expressions, c_s est la vitesse du son dans le milieu, $\gamma = C_p/C_v$ représente le rapport entre les chaleurs spécifiques à pression constante (C_p) et à volume constant (C_v), η est la viscosité du fluide, η_b une viscosité effective tenant compte des pertes par relaxation dans le milieu (voir aussi le §5.4.4), $\kappa_T = (-1/V)(dV/dP)_p$ la compressibilité isotherme, $\beta = (1/V)(dV/dT)_p$ le coefficient d'expansion thermique et K la conductivité thermique. La vitesse acoustique dépend de la température et de la masse molaire M du gaz

$$c_s = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}, \quad (5.16)$$

où R est la constante des gaz parfaits. Une valeur de 344 m/s est obtenue pour l'air synthétique à température ambiante [5]. Les constantes physiques de différents gaz sont indiquées dans le Tableau 5.1.

Substance	ρ_0 [kg/m ³]	γ	M [kg/mol]	c_s [m/s]	η [Pa/s]	K [W/(m K)]	C_p [J/(mol K)]
Air	1.29	1.402	0.0288	331	$1.71 \cdot 10^{-5}$	$23.1 \cdot 10^{-3}$	29.1
N ₂	1.25	1.401	0.0280	333	$1.65 \cdot 10^{-5}$		29.1
O ₂	1.43	1.398	0.0320	317	$1.89 \cdot 10^{-5}$	$23.9 \cdot 10^{-3}$	29.3
CO ₂	1.98	1.293	0.0440	258	$1.38 \cdot 10^{-5}$	$14.3 \cdot 10^{-3}$	36.8

Tableau 5.1 Constantes physiques de quelques gaz, données à 0°C et 1 atm.

Les équations couplées (5.14) et (5.15) possèdent deux solutions indépendantes [8-10]: une onde acoustique faiblement amortie, dont la longueur d'onde est comprise entre quelques centimètres et quelques mètres et une onde de diffusion thermique. Cette dernière a une longueur d'onde très courte (inférieure au millimètre) et est fortement amortie, de sorte qu'elle ne peut être observée qu'au voisinage du faisceau optique d'excitation. Ces ondes thermique et acoustique ont donc un comportement très différent. Comme elles sont bien séparées spatialement, elles peuvent être mesurées de façon indépendante. Leur détection est à la base de différentes méthodes de spectroscopie pour la mesure de traces de gaz. En effet, comme le terme de source de l'équation d'onde varie linéairement avec la chaleur déposée dans le milieu, l'amplitude de ces ondes est proportionnelle à la concentration du gaz absorbant. La spectroscopie photoacoustique est basée sur la détection de l'onde acoustique, réalisée à l'aide d'un microphone. C'est uniquement cette méthode qui est décrite dans ce chapitre. Il existe également des techniques basées sur la mesure de l'onde thermique. Elles sont rassemblées sous le terme général de spectroscopie photothermique [11-12] et présentent différentes variantes (lentille thermique, déflexion photothermique ou effet mirage [13], déphasage photothermique [14], etc ...). Ces méthodes ne sont pas considérées ici.

L'onde acoustique, solution des équations (5.14) et (5.15), peut être obtenue lorsque les dimensions de la cellule sont grandes par rapport à la distribution de l'onde thermique. Comme celle-ci est fortement amortie, cette condition est généralement satisfaite dans les systèmes photoacoustiques. Dans ces conditions, les dérivées d'ordre deux de la température T_a en fonction des variables spatiales peuvent être négligées. En combinant (5.14) et (5.15), la température peut être éliminée et une équation pour la pression seule est obtenue

$$\nabla^2 p(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2 p(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} + \frac{\gamma}{c_s^2} \left(\frac{4\eta}{3\rho_0} + \frac{\eta_b}{\rho_0} \right) \frac{\partial}{\partial t} \nabla^2 p(\mathbf{r}, t) = \frac{-(\gamma-1)}{c_s^2} \frac{\partial H(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (5.17)$$

C'est une équation d'onde amortie, dans laquelle le dernier terme du membre de gauche est dû aux pertes par viscosité et le membre de droite constitue un terme de source. Le terme d'amortissement rend cette équation insoluble. On considère alors de préférence l'équation d'onde non amortie, en négligeant ce terme

$$\nabla^2 p(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2 p(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = -\frac{(\gamma-1)}{c_s^2} \frac{\partial H(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (5.18)$$

Les différents types de pertes seront introduits ultérieurement comme une perturbation de la solution. L'équation (5.18) peut être résolue en développant le terme de pression sur une base d'états propres (voir le §5.3.3). Ceux-ci constituent les modes acoustiques de la cavité et sont décrits ci-dessous dans le cas d'une cellule de forme cylindrique, de rayon R_c et de longueur L . Ils correspondent aux solutions de l'équation d'onde homogène

$$\nabla^2 p(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2 p(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = 0 . \quad (5.19)$$

L'onde acoustique est également caractérisée par la vitesse $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ du fluide, reliée à la pression par

$$\frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla p(\mathbf{r}, t) . \quad (5.20)$$

L'onde acoustique doit satisfaire les conditions aux limites

$$\nabla_{\perp} p(\mathbf{r}, t) \Big|_{r=R_c} = 0 , \quad (5.21.a)$$

$$\nabla_{\perp} p(\mathbf{r}, t) \Big|_{z=0, L} = 0 , \quad (5.21.b)$$

qui imposent que la composante de la vitesse des particules perpendiculaire aux parois de la cellule soit nulle. En effectuant une décomposition harmonique de la pression

$$p(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} p(\mathbf{r}, \omega) e^{i\omega t} d\omega , \quad (5.22)$$

l'équation d'onde devient

$$\nabla^2 p(\mathbf{r}, \omega) + \frac{\omega^2}{c_s^2} p(\mathbf{r}, \omega) = 0 , \quad (5.23)$$

ce qui peut encore s'écrire en posant $k^2 = \omega^2 / c_s^2$

$$\nabla^2 p(\mathbf{r}, \omega) + k^2 p(\mathbf{r}, \omega) = 0 . \quad (5.24)$$

Pour une cellule cylindrique, l'équation (5.24) s'exprime en fonction des coordonnées cylindriques (r, φ, z)

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial p}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 p}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} + k^2 p = 0 . \quad (5.25)$$

Les solutions de cette équation sont du type

$$p(\mathbf{r}, \omega) = \begin{pmatrix} \cos m\varphi \\ \sin m\varphi \end{pmatrix} [AJ_m(k_r r) + BY_m(k_r r)] [C \sin(k_z z) + D \cos(k_z z)] , \quad (5.26)$$

où les fonctions J_m et Y_m sont les fonctions de Bessel de première et deuxième espèce. Afin de satisfaire les conditions aux limites (5.21), les différents paramètres apparaissant dans la solution générale (5.26) sont donnés par

$$B = C = 0 , \quad (5.27.a)$$

$$k_z = k \frac{\pi}{L} , \quad k = 0, 1, 2, \dots , \quad (5.27.b)$$

$$k_r = \alpha_{mn} \frac{\pi}{R_c} , \quad m = 0, 1, 2, \dots, \quad n = 0, 1, 2, \dots , \quad (5.27.c)$$

où α_{mn} est la $(n+1)^{\text{ième}}$ solution de $d/dr J_m(\alpha_{mn} \pi r / R_c) \big|_{r=R_c} = 0$, dont les premières valeurs sont indiquées dans le Tableau 5.2. Les modes propres de la cavité sont ainsi donnés par

$$p_j(\mathbf{r}, \omega) = p_j \cos m\varphi \cos\left(k \frac{\pi z}{L}\right) J_m\left(\alpha_{mn} \frac{\pi r}{R_c}\right), \quad \text{où } j = [k, m, n] . \quad (5.28)$$

p_j est un coefficient de normalisation déterminé par la relation d'orthogonalité des fonctions propres

$$\int p_i^*(\mathbf{r}, \omega) p_j(\mathbf{r}, \omega) dV = V_c \delta_{ij} , \quad (5.29)$$

où V_c représente le volume de la cellule. Le facteur de normalisation vaut [10]

$$\frac{1}{p_j} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_k}} \sqrt{1 - \left(\frac{m}{\pi \alpha_{mn}}\right)^2} J_m(\pi \alpha_{mn}) , \quad (5.30)$$

où $\varepsilon_1 = 1$ et $\varepsilon_k = 2$ pour $k \geq 2$. Les fréquences propres sont données par

$$\omega_j = 2\pi f_j = \pi c_s \sqrt{\left(\frac{k}{L}\right)^2 + \left(\frac{\alpha_{mn}}{R_c}\right)^2} . \quad (5.31)$$

$m \setminus n$	0	1	2	3
0	0	3.832	7.016	10.173
1	1.841	5.331	8.536	11.706
2	3.054	6.706	9.969	13.170
3	4.201	8.015	11.346	14.586

Tableau 5.2 Valeurs du paramètre $\pi\alpha_{mn}$ pour les premiers modes azimutaux et radiaux d'une cavité acoustique cylindrique.

Les valeurs propres (k, m, n) représentent respectivement l'indice longitudinal, azimutal et radial. Parmi les modes propres de la cavité, on distingue ainsi des modes purement longitudinaux ($m=n=0$), azimutaux ($k=n=0$) et radiaux ($k=m=0$). Les deux premiers modes de chaque type sont représentés dans la Figure 5.1. Les autres valeurs propres correspondent à des modes mixtes. Les modes longitudinaux ont des fréquences de résonance qui sont des harmoniques de celle du mode fondamental: $\omega_{k00} = k\pi c_s / L = k \cdot \omega_{100}$. Les modes radiaux sont décrits quant à eux par les fonctions de Bessel $J_0(\pi\alpha_{mn} r/R)$ et leurs fréquences de résonance $\omega_{00n} = \alpha_{mn} \pi c_s / R_c$ ne sont pas des harmoniques de la fréquence du mode radial fondamental. Pour ces modes, l'énergie acoustique est concentrée le long de l'axe de la cavité. C'est encore le cas pour des modes mixtes longitudinaux-radiaux ($m=0$). Par contre, la symétrie axiale est brisée lorsque $m \neq 0$, c'est-à-dire lorsque des modes azimutaux sont excités. Dans le mode azimutal fondamental ($m=1$), l'énergie est ainsi concentrée près des parois de la cellule. Dans le cas le plus général, l'onde acoustique est une combinaison des modes normaux

$$p(\mathbf{r}, \omega) = \sum_j A_j(\omega) p_j(\mathbf{r}, \omega) . \quad (5.32)$$

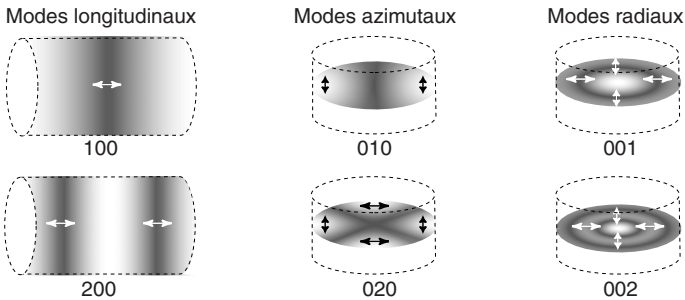


Fig. 5.1 Classification des modes propres d'une cavité acoustique cylindrique. Les zones sombres correspondent aux nœuds de l'onde acoustique et les zones claires aux ventres.

5.3.3. L'excitation photoacoustique

L'onde acoustique générée dans un milieu par la présence d'une source de chaleur modulée $H(\mathbf{r}, t)$ est solution de l'équation d'onde (5.18). Cette équation ne tient pas compte des termes de pertes dus à la conduction thermique et à la viscosité du milieu. Pour décrire rigoureusement l'effet photoacoustique, ces mécanismes doivent être inclus dans le modèle. Comme il est difficile d'en tenir compte au niveau de l'équation d'onde, car la solution deviendrait très complexe, on préfère inclure ces pertes ultérieurement comme des perturbations de la solution de cette équation [15]. En effectuant une décomposition harmonique

$$\begin{cases} p(\mathbf{r}, t) = \int p(\mathbf{r}, \omega) e^{i\omega t} d\omega \\ H(\mathbf{r}, t) = \int H(\mathbf{r}, \omega) e^{i\omega t} d\omega \end{cases} \quad (5.33)$$

l'équation d'onde devient

$$\nabla^2 p(\mathbf{r}, \omega) + \frac{\omega^2}{c_s^2} p(\mathbf{r}, \omega) = -i\omega \frac{\gamma-1}{c_s^2} H(\mathbf{r}, \omega) . \quad (5.34)$$

La pression peut être développée sur la base des modes normaux selon (5.32). En introduisant cette expression dans l'équation (5.34) et en tenant compte que $p_j(\mathbf{r}, \omega)$ est une solution de l'équation d'onde homogène, l'expression suivante est obtenue

$$\sum_j A_j (\omega^2 - \omega_j^2) p_j(\mathbf{r}, \omega) = -i\omega (\gamma-1) H(\mathbf{r}, \omega) . \quad (5.35)$$

L'amplitude du mode $p_l(\mathbf{r}, \omega)$ est obtenue en multipliant (5.35) par $p_l^*(\mathbf{r}, \omega)$ et en intégrant l'expression obtenue sur le volume de la cellule. Comme les états propres vérifient la relation d'orthogonalité (5.29), on obtient

$$A_l(\omega) = \frac{i\omega}{\omega_l^2} \frac{\gamma-1}{V_c} \frac{\int dV H(\mathbf{r}, \omega) p_l^*(\mathbf{r}, \omega)}{1 - (\omega/\omega_l)^2} . \quad (5.36)$$

En introduisant l'expression de la source de chaleur $H(\mathbf{r}, \omega) = \alpha I_0(\mathbf{r}, \omega)$ et en considérant un faisceau optique de puissance totale P_0 et de distribution normalisée $g(\mathbf{r})$,

$$I_0(\mathbf{r}, \omega) = P_0 g(\mathbf{r}) , \quad (5.37)$$

l'expression (5.36) peut se mettre sous la forme

$$A_l(\omega) = \frac{i\omega}{\omega_l^2} \frac{\gamma-1}{V_c} \frac{\alpha P_0 L}{1 - (\omega/\omega_l)^2} \frac{1}{L} \int dV g(\mathbf{r}) p_l^*(\mathbf{r}, \omega) . \quad (5.38)$$

Le signal photoacoustique est ainsi proportionnel au coefficient d'absorption, à la puissance optique et à la longueur d'interaction, mais inversement proportionnel à la fréquence de modulation et au volume de la cellule. Il dépend ainsi plutôt d'une section effective donnée par V_c/L . Le dernier terme de (5.38) représente le couplage entre le faisceau optique et la distribution de pression du mode acoustique. Dans le cas d'un faisceau gaussien, de rayon a constant,

$$g(\mathbf{r}) = \frac{2}{\pi a^2} e^{-2r^2/a^2} , \quad (5.39)$$

l'intégrale se met sous la forme

$$I_l = \frac{1}{L} \int dV g(\mathbf{r}) p_l^*(\mathbf{r}, \omega) = p_l e^{-\mu_l} , \quad (5.40)$$

où p_l est le coefficient de normalisation donné par (5.30) et $1/\mu_l$ représente le facteur de recouvrement entre le faisceau optique et le mode acoustique $p_l(\mathbf{r}, \omega)$. Un bon recouvrement résulte ainsi en une excitation efficace du signal photoacoustique. Cette propriété détermine la manière de coupler efficacement la lumière dans la cellule (voir également le §5.4.6). A la résonance ($\omega = \omega_l$), l'amplitude du mode donnée par (5.38) devient infiniment grande, ce qui n'est pas réaliste physiquement. Ceci provient du fait qu'aucun terme dissipatif n'a été inclus dans le modèle. On peut tenir compte des pertes acoustiques, dues principalement à la conduction thermique des parois de la cellule et à la viscosité du gaz (voir le §5.4.4), en introduisant un facteur de qualité Q_l de la résonance

$$A_l(\omega) = \frac{i\omega}{\omega_l^2} \frac{\gamma-1}{V_c} \frac{\alpha P_0 L p_l e^{-\mu_l}}{1 - \omega^2/\omega_l^2 + i\omega/(\omega_l Q_l)} . \quad (5.41)$$

L'énergie acoustique E_l est proportionnelle au carré de la pression [16]

$$E_l(\omega) = \frac{|A_l(\omega)|^2}{\rho c_s^2} = \frac{(\gamma-1)(\alpha P_0 L p_l e^{-\mu_l})^2}{\rho c_s^2 V_c^2} \frac{\omega^2}{(\omega_l^2 - \omega^2)^2 + (\omega \omega_l / Q_l)^2} . \quad (5.42)$$

Au voisinage de la résonance ($\omega \cong \omega_l$), on peut faire l'approximation

$$\omega_l^2 - \omega^2 = (\omega_l + \omega)(\omega_l - \omega) \cong 2\omega_l(\omega_l - \omega) , \quad (5.43)$$

de sorte que l'énergie acoustique est donnée par

$$E_l(\omega) = \frac{1}{4} \frac{(\gamma-1)(\alpha P_0 L p_l e^{-\mu_l})^2}{\rho c_s^2 V_c^2} \frac{1}{(\omega_l^2 - \omega^2) + (\omega_l / 2Q_l)^2} . \quad (5.44)$$

Ceci représente une distribution de Lorentz, dont la demi-largeur à mi-hauteur vaut

$$\Delta\omega_l = \frac{\omega_l}{2Q_l} . \quad (5.45)$$

D'après l'expression (5.41), le signal photoacoustique prend une valeur finie à la résonance

$$A_l(\omega_l) = \frac{Q_l}{\omega_l} \frac{\alpha P_0 (\gamma - 1) p_l L}{V_c} e^{-\mu_l} . \quad (5.46)$$

Q_l représente le gain du signal à la résonance ω_l par rapport à un système non-résonant opérant à la même fréquence. Comme l'énergie acoustique diminue d'un facteur deux entre le centre de la résonance et $\omega = \omega_l \pm \Delta\omega_l$, le signal photoacoustique est réduit d'un facteur $\sqrt{2}$ entre ces points. On peut également définir une demi-largeur à mi-hauteur $\Delta\omega_{p,l}$ en terme de pression. En posant

$$A_l(\Delta\omega_{p,l}) = \sqrt{E_l(\Delta\omega_{p,l})} = \frac{1}{2} A_l(\omega_l) , \quad (5.47)$$

une relation entre la largeur des distributions de pression et d'énergie est obtenue

$$\Delta\omega_{p,j} = \sqrt{3} \Delta\omega_j . \quad (5.48)$$

Le mode acoustique d'ordre 0 ($k = m = n = 0$, $\omega_0 = 0$) correspond à une variation de pression uniforme dans la cellule

$$p(\mathbf{r}, t) = A_0(\omega) e^{-i\omega t} , \quad (5.49.a)$$

$$\text{et } A_0(\omega) = \frac{i}{\omega} \frac{\gamma - 1}{V_c} \alpha P_0 L . \quad (5.49.b)$$

Cette situation correspond au cas d'un système non-résonant, pour lequel la fréquence de modulation est nettement inférieure à la plus petite fréquence de résonance de la cellule. Dans ce cas, la longueur d'onde acoustique générée est beaucoup plus grande que les dimensions de la cellule, de sorte que le son ne peut pas se propager et qu'aucune onde stationnaire ne peut se former. La pression moyenne dans la cellule oscille donc à la fréquence de modulation de la lumière. Ceci ne s'applique qu'à des cellules fermées, car pour un résonateur ouvert, ce changement uniforme de pression fait simplement entrer et sortir le gaz jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint [9]. Dans un système non-résonant, le signal obtenu est

proportionnel à la puissance absorbée (αP_0) et diminue en $1/\omega$ et $1/V_c$. Afin de mettre en évidence l'avantage des systèmes résonants par rapport aux non-résonants, il est utile de comparer l'amplitude de leur onde de pression, donnée par (5.46) et (5.49). En supposant que l'excitation du mode acoustique est optimale ($\mu_l \ll 1$) et en considérant que le terme ($\alpha P_0/V_c$) est identique dans les deux cas, on a

$$\left| \frac{p_l(\mathbf{r}, \omega_l)}{p_0(\mathbf{r}, \omega)} \right| = \frac{\omega}{\omega_l} p_l Q_l . \quad (5.50)$$

Grâce au gain apporté par le facteur de qualité Q_l , les systèmes résonants peuvent fonctionner avec des cellules de plus grands volumes et à des fréquences nettement supérieures par rapport aux systèmes non-résonants, tout en présentant un signal photoacoustique plus élevé. Les caractéristiques principales de ces deux types de systèmes sont décrites plus en détail dans le prochain paragraphe.

5.4. Configuration expérimentale

5.4.1. Types de cellules photoacoustiques

Deux classes principales de cellules photoacoustiques sont habituellement distinguées dans la littérature: les cellules non-résonantes et résonantes. Cette terminologie est cependant inappropriée, puisque n'importe quelle cellule photoacoustique peut être utilisée aussi bien sur une résonance acoustique que loin de toute résonance [9]. Il est donc préférable de parler de mode de fonctionnement résonant ou non-résonant d'une cellule photoacoustique. Pour les systèmes non-résonants, le signal acoustique varie en $1/\omega$ et en $1/V_c$ selon (5.49). Des cellules de petite taille sont donc généralement utilisées avec des fréquences de modulation basses, de manière à obtenir un signal acoustique suffisant. Ces cellules sont utilisées principalement avec des sources à large spectre, telles que des lampes à arc ou à filament, pour lesquelles une modulation rapide est impossible. Elles requièrent également un élément spectralement sélectif (généralement un filtre), permettant de réduire la largeur spectrale de la source utilisée de façon à n'exciter qu'une bande d'absorption de la substance à mesurer. Ces cellules sont relativement mal isolées du bruit acoustique ambiant, puisqu'elles opèrent dans une plage spectrale où le bruit en $1/f$ est important. Finalement, il est impossible de réaliser une mesure en continu avec un système non-résonant, car la cellule doit être fermée pour qu'une onde acoustique puisse s'établir (voir également la discussion de la fin du §5.3.3).

L'utilisation d'un système non-résonant nécessite donc un échantillonnage de la mesure, qui consiste tout d'abord à introduire le gaz à mesurer dans la cellule, puis à fermer cette dernière (à l'aide de vannes). A ce moment seulement, le signal photoacoustique peut être mesuré, puis la cellule doit être rouverte afin d'introduire l'échantillon suivant. Les systèmes photoacoustiques non-résonants ont par conséquent un temps de réponse élevé et sont insuffisamment sensibles et peu sélectifs pour la mesure de traces de gaz. Les configurations résonantes sont nettement préférables.

Lorsque la cellule photoacoustique est utilisée en mode résonant, la fréquence de modulation correspond à l'une des résonances de la cellule ($\omega \equiv \omega_l$). L'onde acoustique générée est amplifiée du facteur de qualité Q_l , qui peut atteindre des valeurs supérieures à 500 en pratique [16]. Il faut noter que la résonance considérée n'est pas la seule à être excitée, mais que tous les modes propres peuvent l'être. En effet, en combinant (5.32) et (5.38), l'amplitude de l'onde acoustique générée est donnée par

$$p(\mathbf{r}, \omega) = \sum_j \frac{i\omega}{\omega_j^2} \frac{\gamma-1}{V_c} \frac{\alpha P_0 L}{1 - \omega^2/\omega_j^2 + i\omega/(Q_j \omega_j)} I_j p_j(\mathbf{r}, \omega) . \quad (5.51)$$

L'amplitude de la résonance l est proportionnelle au facteur de qualité Q_l , tandis que celle des autres résonances est inversement proportionnelle à $(\omega_l^2 - \omega^2)$. Les résonances de fréquence éloignée sont donc faiblement excitées et lorsque le facteur Q_l est suffisamment élevé ($Q_l > 50$), leur contribution peut être négligée, de sorte que seule la résonance de fréquence ω_l participe au signal [9].

Les systèmes résonants permettent l'utilisation de cellules de plus grand volume et de fréquences de modulation plus élevées que dans le cas non-résonant, ce qui diminue l'influence du bruit acoustique ambiant. Ils peuvent également être utilisés avec une circulation continue du gaz et présentent donc un temps de réponse nettement inférieur aux systèmes non-résonants. Différents types de résonances acoustiques peuvent être utilisés. Les plus simples sont les résonances longitudinale, azimutale ou radiale d'une cavité cylindrique (voir la Figure 5.1), dont les fréquences sont données d'après (5.31)

$$f_{100} = \frac{c_s}{2L} ; f_{010} = \frac{\alpha_{10} c_s}{2R_c} ; f_{001} = \frac{\alpha_{01} c_s}{2R_c} . \quad (5.52)$$

Une autre configuration possible est le résonateur de Helmholtz, dans lequel deux volumes V_1 et V_2 sont couplés par un tube de section A_0 et de longueur l_0 (voir la

Figure 5.2). Sa fréquence de résonance est donnée par [7]

$$f_H = \frac{c_s}{2\pi} \sqrt{\frac{A_0}{l_0 V'}}, \quad (5.53)$$

où V' est le volume réduit de la cellule

$$\frac{1}{V'} = \frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2}. \quad (5.54)$$

Les lasers sont particulièrement bien adaptés à l'excitation du signal photoacoustique dans une cellule résonante. En effet, selon (5.46), un couplage optimal entre le faisceau optique et le mode acoustique est nécessaire pour obtenir un effet photoacoustique efficace. L'utilisation d'un laser permet d'obtenir un faisceau de petite taille favorisant un bon couplage avec le mode acoustique. Les lasers offrent également des caractéristiques essentielles en terme de puissance d'émission et de pureté spectrale. D'une part, l'utilisation d'une source intense améliore le seuil de détection, puisque le signal photoacoustique est proportionnel à la puissance incidente. D'autre part, une source monochromatique permet d'obtenir une bonne sélectivité pour la mesure de traces de gaz.

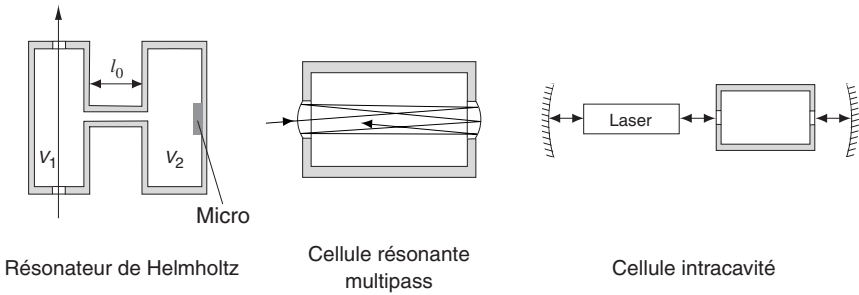


Fig. 5.2 Différentes configurations possibles de systèmes photoacoustiques résonants.

Des configurations plus évoluées ont également été proposées dans la littérature (voir la Figure 5.2). Parmi elles, on peut citer par exemple un système combinant une cellule photoacoustique résonante avec une cellule multipass [17], qui permet d'accroître l'énergie optique absorbée dans la cellule et par conséquent l'amplitude du signal photoacoustique généré. Dans le même but, des systèmes intracavité ont été proposés [18-19], consistant à placer la cellule photoacoustique à l'intérieur de la cavité laser, afin de bénéficier d'une puissance optique supérieure.

5.4.2. Schémas de modulation

Différents schémas de modulation peuvent être appliqués pour la génération du signal photoacoustique. On distingue d'une part ceux qui utilisent une modulation de la lumière incidente et d'autre part ceux qui consistent en une modulation de l'absorption de l'échantillon lui-même. La première technique inclut la modulation d'intensité d'une source laser continue, qui est la plus largement utilisée en pratique. Cette modulation peut se faire soit directement sur le laser, soit de façon externe à l'aide d'un chopper mécanique ou d'un modulateur acousto-optique ou électro-optique. Pour certaines substances, une modulation du coefficient d'absorption peut être réalisée par l'intermédiaire d'un effet Stark ou Zeeman [20-24]. Elle ne s'applique qu'aux molécules actives pour l'un de ces effets, par exemple le NH_3 , le H_2CO ou le NO_2 pour l'effet Stark [25]. Un champ électrique (pour l'effet Stark) ou magnétique (effet Zeeman) est modulé à la fréquence de résonance de la cellule et induit une variation de l'absorption des molécules, due à un déplacement de leurs niveaux d'énergie. Cette technique présente l'avantage de diminuer fortement l'influence des interférents potentiels, puisque seules les molécules actives pour l'effet Zeeman ou Stark produisent un effet photoacoustique. Les autres molécules ne contribuent pas au signal, même si elles sont absorbantes à la longueur d'onde d'émission du laser. Finalement, la combinaison d'une modulation d'intensité (à une fréquence f_1) et d'une modulation de l'absorption de l'échantillon (fréquence f_2) peut également être effectuée, avec une détection du signal à la somme ou à la différence des deux fréquences. Une telle méthode a par exemple été appliquée avec succès pour la détection de l'ammoniac en présence de vapeur d'eau et de CO_2 [23].

La plupart des travaux effectués à ce jour en spectroscopie photoacoustique résonante ont utilisé de puissants lasers à gaz émettant dans l'infrarouge moyen, tels que les lasers à CO ou à CO_2 , qui peuvent délivrer jusqu'à plusieurs Watts de puissance optique. On s'est intéressé dans ce travail à la mise en œuvre de la technique photoacoustique sous une forme quelque peu différente, soit en utilisant des lasers à semi-conducteur dans l'infrarouge proche. Bien que leur puissance d'émission soit nettement inférieure (de l'ordre de quelques mW), ils possèdent toutefois des propriétés intéressantes pour la spectroscopie photoacoustique:

- *Accordabilité en longueur d'onde*: un inconvénient majeur des lasers à gaz est leur émission limitée à des fréquences discrètes (voir aussi le §2.1). Au niveau spectroscopique, cela implique que seule une coïncidence fortuite entre une des fréquences d'émission du laser et une raie d'absorption de la substance à mesurer peut être exploitée. Au contraire, les lasers à semi-

conducteur sont accordables de façon continue sur quelques nanomètres (voir le §2.4), ce qui permet d'ajuster précisément leur fréquence d'émission sur une raie d'absorption de la substance à mesurer.

- *Modulation FM*: avec un laser à semi-conducteur, le signal photoacoustique peut être excité par une modulation de la fréquence d'émission (modulation FM), plutôt que par la modulation d'intensité (IM) habituellement utilisée avec les lasers à gaz. En effet, une modulation FM apparaît lorsque le courant d'injection d'un laser à semi-conducteur est modulé. Bien entendu, comme cela a été décrit en détail au §2.5, cette modulation FM est accompagnée par une modulation résiduelle d'intensité, de sorte qu'on se trouve en présence d'une modulation combinée IM-FM. Néanmoins, pour les fréquences utilisées en spectroscopie photoacoustique (quelques kHz), la modulation FM est dominante et le signal photoacoustique est généré principalement par cette modulation¹. Il a été montré [26] que cette méthode permettait de diminuer le bruit de fond provenant de l'absorption des fenêtres et des parois de la cellule (bruit de fenêtre et de paroi), qui limite généralement la sensibilité de détection d'un système. En effet, l'absorption des fenêtres et des parois est constante sur la largeur typique d'une raie d'absorption (quelques GHz), de sorte qu'aucun signal photoacoustique n'est généré pour une modulation FM.

L'effet photoacoustique pour une modulation combinée IM-FM présente une certaine analogie avec le cas de la spectroscopie par modulation en transmission (méthode *WMS*) décrite au chapitre 3. Un modèle analytique des signaux photoacoustiques a ainsi été obtenu sur la base de la description présentée au §3.4.3 pour la méthode *WMS*. Il sera présenté au §5.5.

5.4.3. La constante de la cellule

Le signal photoacoustique mesuré dépend de la position \mathbf{r}_M du microphone dans la cavité. Lorsqu'une résonance de fréquence ω_l est excitée par le faisceau laser modulé à $\omega = \omega_l$, l'amplitude du signal détecté est obtenue en combinant les expressions (5.32) et (5.46)

$$p(\mathbf{r}_M, \omega_l) = \frac{Q_l (\gamma - 1) I_l L}{\omega_l V_c} p_l(\mathbf{r}_M, \omega_l) \propto P_0. \quad (5.55)$$

¹ Cette considération s'applique au cas d'une modulation sinusoïdale (voir aussi le §5.4).

On peut distinguer deux termes dans l'expression (5.55) : le premier (αP_0) représente la quantité de lumière absorbée, alors que le second décrit la sensibilité du résonateur photoacoustique et ne dépend que du design de la cellule

$$C_l(\omega_l) = \frac{Q_l (\gamma-1) I_l L}{\omega_l V_c} p_l(\mathbf{r}_M, \omega_l) . \quad (5.56)$$

Ce terme est habituellement nommé la constante de la cellule dans la littérature [9] et s'exprime en [Pa · cm/W]. Il dépend des caractéristiques géométriques de la cellule, mais aussi de la fréquence et du facteur de qualité de la résonance sélectionnée, ainsi que de l'intégrale de recouvrement du faisceau optique avec le mode acoustique. Le terme de constante de la cellule n'est donc pas très judicieux, puisqu'il caractérise plutôt le système complet que la cellule seule.

En introduisant l'expression (5.45) du facteur de qualité, on constate que la constante de la cellule dépend principalement de la section de la cavité (V_c/L) et de la largeur de la résonance ($2\Delta\omega_l$)

$$C_l(\omega_l) = \frac{(\gamma-1) I_l L p_l(\mathbf{r}_M, \omega_l)}{V_c 2\Delta\omega_l} . \quad (5.57)$$

La constante de la cellule détermine la sensibilité du système. Les moyens de l'améliorer sont restreints. En effet, le paramètre $p_l(\mathbf{r}_M, \omega_l)$ dépend de la position du microphone, mais est au maximum unitaire lorsque ce dernier est placé sur un nœud de l'onde de pression. L'intégrale de recouvrement entre le mode acoustique et le faisceau laser peut être optimisée pour le mode propre sélectionné, mais elle n'est généralement guère supérieure à un. Donc le seul paramètre sur lequel il est possible d'agir est la section de la cavité. En la diminuant, la constante de la cellule augmente. Cependant, cette dernière est également inversement proportionnelle à la largeur de la résonance, qui dépend du rapport entre la surface et le volume de la cavité. En diminuant la section de la cavité, ce rapport augmente et la constante de la cellule diminue. Il est donc impossible d'avoir simultanément une petite section et une résonance étroite (grand facteur de qualité), de sorte qu'un compromis doit être trouvé.

La constante de la cellule est parfois exprimée en [V · cm/W] dans la littérature. Dans ce cas, elle tient compte de la réponse du microphone, donnée en [V/Pa]

$$C_l [\text{V} \cdot \text{cm/W}] = R_{micr} C_l [\text{Pa} \cdot \text{cm/W}] . \quad (5.58)$$

5.4.4. Facteur de qualité

Aux fréquences de résonance de la cavité, l'énergie acoustique est accumulée dans la cellule et amplifiée d'un facteur Q_j . Cette amplification est limitée par des phénomènes de dissipation, qui donnent lieu à une résonance de forme lorentzienne décrite par (5.41). Cette dissipation a diverses causes, qui peuvent être séparées entre des effets de surface et de volume.

Les effets de surface sont provoqués par les interactions de l'onde acoustique avec les parois de la cellule, ce qui conduit principalement à des pertes thermiques et visqueuses. D'autres pertes de surface peuvent encore se produire, mais elles sont beaucoup plus faibles et peuvent généralement être négligées, en tout cas pour une cavité acoustique convenablement conçue. Elles sont dues notamment à la compliance des parois de la cellule, à leur état de surface (rugosité) et à la présence du microphone. Les pertes thermiques et visqueuses peuvent être décrites en fonction des gradients de la vitesse et de la température sur les parois de la cellule [27]. Dans la majeure partie du résonateur, l'expansion et la contraction du gaz ont lieu de façon adiabatique. Près des parois par contre, ce processus se fait de façon isotherme, car la cellule a une conductivité thermique fortement supérieure, de sorte que sa température peut être considérée comme constante. Des pertes par conduction thermique se produisent dans la zone où l'expansion du gaz se fait de façon partiellement adiabatique et partiellement isotherme. Cette zone, située au voisinage de la surface de la cellule, est appelée la couche-limite thermique. Elle est caractérisée par une épaisseur [28]

$$d_{th,j} = \sqrt{\frac{2KM}{\rho_0 \omega_j C_p}}, \quad (5.59)$$

où K est la conductivité thermique du gaz, ρ_0 sa densité, C_p sa chaleur massique et M la masse molaire.

Les pertes visqueuses s'expliquent par les conditions de bords de l'onde acoustique. A la surface de la cellule, la composante de la vitesse acoustique parallèle aux parois ($u_{||}$) est nulle à cause de la viscosité η , alors qu'à l'intérieur de la cavité, elle est proportionnelle au gradient de la pression, donné par (5.20). Des pertes visqueuses ont lieu dans une zone proche des parois, dans laquelle se fait la transition entre la relation (5.20) et $u_{||} = 0$. Cette zone, appelé la couche-limite visqueuse, est caractérisée par une épaisseur [28]

$$d_{\eta,j} = \sqrt{\frac{2\eta}{\rho_0 \omega_j}}. \quad (5.60)$$

Comme le montrent les expressions (5.59) et (5.60), l'épaisseur des couches-limites thermique et visqueuse diminue en fonction de la fréquence f_j de la résonance. Elles sont approximativement égales, en tout cas pour de l'air dans des conditions de pression et de température standard. Dans ce cas en effet, leur valeur peut être déterminée à partir des constantes du Tableau 5.1

$$d_{th,j} = 0.24 / \sqrt{f_j} \text{ [cm]} , \quad d_{\eta,j} = 0.21 / \sqrt{f_j} \text{ [cm]} . \quad (5.61)$$

Pour des modes purement radiaux ($k = m = 0$), aucune perte par viscosité n'a lieu sur les parois latérales de la cellule, car la vitesse des particules n'a qu'une composante radiale. Seules les extrémités de la cavité contribuent aux pertes par viscosité. La dissipation totale d'énergie est donc inférieure pour un mode radial que pour des modes longitudinaux ou azimutaux, qui présentent quant à eux des pertes par viscosité sur toute la surface latérale de la cellule. Le facteur de qualité d'une résonance étant inversement proportionnel au rapport entre les pertes L_j subies par le mode acoustique et l'énergie totale E_j du mode

$$Q_j = \omega_j \frac{E_j}{L_j} , \quad (5.62)$$

des facteurs de qualité supérieurs peuvent être obtenus pour les modes radiaux. Dans le cas de résonateurs sphériques, aucune perte de surface due à la viscosité n'a lieu pour les modes radiaux [9]. Des facteurs de qualité extrêmement élevés ($Q_j \approx 2'000 - 10'000$) peuvent être atteints pour des résonateurs sphériques soigneusement conçus [30]. La contribution des pertes de surface au facteur de qualité est donnée pour une cavité cylindrique par [31]

$$Q_{surf} = \omega_j \frac{\frac{1}{\rho_0 c_s^2} \int |p_j(\mathbf{r}, \omega_j)|^2 dV}{\frac{1}{2} R_{\eta,j} \int |u_{\parallel,j}(\mathbf{r}, \omega_j)|^2 ds + \frac{1}{2} R_{th,j} \int |p_j(\mathbf{r}, \omega_j)|^2 ds} , \quad (5.63)$$

où $R_{\eta,j} = \rho_0 \omega_j d_{\eta,j}$ et $R_{th,j} = (\gamma - 1) / (\rho_0 c^2) \omega_j d_{th,j}$. Dans le cas d'une résonance purement radiale, l'expression (5.63) se simplifie en

$$Q_{surf}^{rad} = \frac{L}{d_{\eta,j} + (\gamma - 1) d_{th,j} (1 + L/R_c)} , \quad (5.64)$$

alors que pour une résonance longitudinale, elle donne [31]

$$Q_{surf}^{long} = \frac{R_c}{d_{\eta,j} + (\gamma - 1) d_{th,j} (1 + 2R_c/L)} . \quad (5.65)$$

Les pertes de volume sont dues à des processus tendant à établir un équilibre dans la propagation de l'onde acoustique. Elles se divisent en plusieurs catégories: (1) dissipation thermique et par viscosité; (2) pertes de relaxation; (3) effets de diffusion; (4) effets de radiation. Les dissipations thermiques et visqueuses sont généralement dominantes. Elles sont dues respectivement à des frictions apparaissant lors de la compression du gaz et à une transformation d'énergie en chaleur provoquée par le gradient de température. Ces dissipations sont rassemblées sous le nom de pertes de Stokes-Kirchhoff. Les pertes par relaxation sont également importantes dans certains gaz polyatomiques, alors que les autres types de pertes de volume sont négligeables. La contribution des pertes thermiques, visqueuses et de relaxation au facteur de qualité d'une résonance est donnée par [28]

$$\frac{1}{Q_{vol}} = \frac{\omega}{2c_s^2} \left[\frac{4}{3} \frac{\eta}{\rho_0} + (\gamma - 1) \frac{\kappa}{\rho_0 C_p} + \frac{\eta_b}{\rho_0} \right], \quad (5.66)$$

où η_b est une viscosité effective qui tient compte des pertes par relaxation. Dans les cellules photoacoustiques fonctionnant à des pressions supérieures à 0.1 atm, les pertes de surface sont dominantes [16], de sorte que le facteur de qualité total est donnée par

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{surf}} + \frac{1}{Q_{vol}} \cong \frac{1}{Q_{surf}}. \quad (5.67)$$

Cependant, en présence de vapeur d'eau, les pertes volumiques de relaxation prennent une importance plus grande, pouvant représenter jusqu'à près de 20% des pertes totales [27].

5.4.5. Design de la cellule photoacoustique

La configuration choisie utilise le premier mode radial d'une cavité cylindrique, qui présente plusieurs avantages par rapport aux modes longitudinaux et azimutaux. Tout d'abord, il présente un facteur de qualité supérieur, car les pertes par viscosité sur les parois de la cellule sont plus faibles¹. En effet, elles ont lieu uniquement sur les extrémités de la cellule pour le mode radial, alors que pour les modes longitudinaux et azimutaux, elles se produisent sur toute la surface latérale. Une forme allongée de la cellule, permettant d'augmenter le volume sans frottement

¹ Il a été mentionné au §5.4.4 que les pertes de surface représentaient généralement la contribution dominante au facteur de qualité.

supplémentaire, conduit à un meilleur facteur de qualité. D'autre part, l'entrée et la sortie du faisceau lumineux et du gaz peuvent être placées aux nœuds du mode acoustique, ce qui diminue leur influence sur le bruit. Par contre, le mode radial présente l'inconvénient d'avoir une fréquence de résonance relativement élevée, surtout pour des cellules de petit diamètre.

Afin d'obtenir la meilleure sensibilité de détection possible, le système doit présenter une constante de cellule élevée. Il a été expliqué au §5.4.3 que les moyens d'augmenter cette grandeur étaient limités. Le paramètre le plus influent est le rayon R_c de la cellule. Il agit sur le signal photoacoustique de plusieurs manières, dont certaines ont un effet opposé:

- a) Le signal varie en $L/V_c = 1/\pi R_c^2$; un rayon petit est donc préférable.
- b) Le rayon influence la fréquence de résonance selon (5.31): $\omega_{001} \sim 1/R_c$. En diminuant le rayon, la fréquence de résonance augmente et le signal photoacoustique décroît à cause de sa dépendance en $1/\omega$.
- c) Le facteur de qualité de la cellule est également dépendant du rayon R_c . Les pertes de surface (visqueuses et thermiques) diminuent avec R_c , car la surface de contact entre le gaz et les parois de la cellule devient plus petite. Ce comportement se confirme par la diminution des couches-limites caractérisant les pertes de surface et données par les expressions (5.59) et (5.60). Cependant, le facteur de qualité dépend également du rapport entre le volume et la surface de la cellule d'après (5.63). Or ce rapport diminue également lorsque R_c décroît et il domine l'effet des pertes de surface. Ainsi le facteur de qualité dû aux pertes de surface décroît lorsque R_c diminue.
- d) Le facteur de qualité dû aux pertes de volume varie en $1/\omega_j$ selon (5.66). Il décroît donc également lorsque R_c diminue.

La contribution de tous ces effets sur la constante de la cellule est représentée dans la Figure 5.3. On constate que la contribution dominante est due à la variation du volume de la cellule. Ainsi une cellule de petit rayon est tout de même préférable. Il n'est toutefois pas possible de diminuer la section de la cellule en dessous d'une certaine limite, car il y a également des contraintes de construction. Il faut en effet disposer d'un espace suffisante pour placer les différents éléments, tels que les fenêtres d'entrée et de sortie du faisceau lumineux, le microphone et les entrée et sortie du gaz. Un rayon minimum de 20 mm s'impose pour satisfaire ces contraintes.

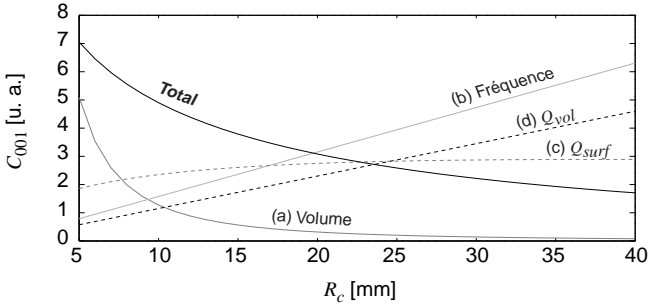


Fig. 5.3 Variation de la constante de la cellule en fonction du rayon de la cavité (courbe noire). La contribution des différents effets, numérotés selon la liste du texte de la page précédente, est également représentée.

La longueur de la cavité n'agit pas directement sur la constante de la cellule, donc sur sa sensibilité. En effet, le signal photoacoustique dépend du paramètre L/V_c , dans lequel la variation de la longueur est exactement compensée par la variation du volume de la cellule. La longueur intervient néanmoins dans le facteur de qualité de la résonance. Comme celui-ci dépend du rapport entre le volume et la surface de la cellule, une cavité courte donne lieu à un facteur de qualité moins bon. La Figure 5.4 montre la variation du facteur de qualité en fonction de L pour une cellule de 20 mm de rayon. On constate qu'il décroît rapidement lorsque L est inférieure à une centaine de millimètres. Au-dessus de cette valeur, un allongement de la cellule n'apporte qu'une très faible amélioration de Q , donc de la constante de la cellule. Une longueur de cellule supérieure à 100 mm est donc nécessaire pour obtenir une bonne sensibilité.

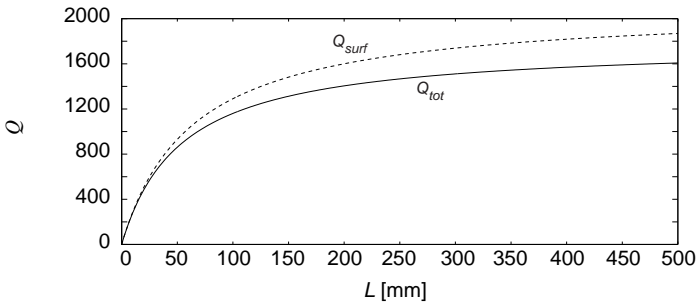


Fig. 5.4 Influence de la longueur de la cellule sur le facteur de qualité de la résonance radiale pour une cavité de rayon $R_c = 20$ mm. Le facteur de qualité dû aux pertes de surface seules est indiqué en traitillé, alors que le facteur de qualité total (pertes de surface et de volume) est représenté par la courbe continue.

5.4.6. Caractérisation de la cellule

La cellule développée est constituée d'un cylindre de longueur $L = 118.9$ mm et de rayon $R_c = 20$ mm. La fréquence de résonance du premier mode radial vaut $f_{001} \cong 10.5$ kHz dans l'air. Cette résonance, illustrée dans la Figure 5.5, présente un facteur de qualité $Q_{001} \cong 680$, ce qui correspond à une largeur de résonance $\Delta\omega_{001} \cong 8$ Hz (demi-largeur à mi-hauteur).

Un facteur de qualité théorique peut être calculé selon les expressions (5.64) et (5.66). En prenant les constantes physiques du Tableau 5.1 correspondant à l'air, une valeur $Q_{001}^{théo} = 1230$ est obtenue. Le facteur de qualité correspondant aux effets de surface seuls, $Q_{001,surf} = 1370$, est proche de celui obtenu en tenant compte également des effets de volume, ce qui confirme que les effets de surface sont dominants. Le facteur de qualité obtenu expérimentalement est 1.8 fois plus faible que la valeur théorique calculée, ce qui correspond à d'autres résultats publiés dans la littérature [27]. Cette différence peut s'expliquer par le fait que d'autres phénomènes de dissipation ont lieu et diminuent le facteur de qualité, comme par exemple une diffusion de l'onde acoustique par des irrégularités de la surface de la cellule.

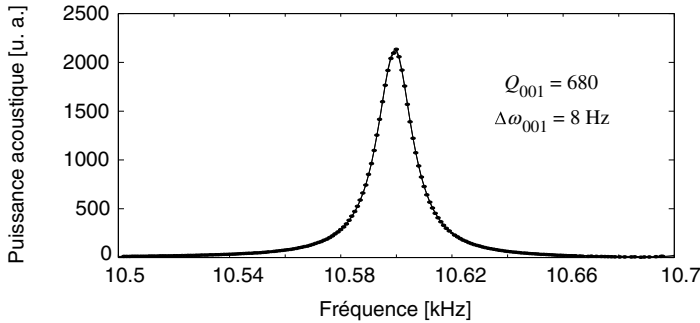


Fig. 5.5 Distribution de l'énergie acoustique dans le premier mode radial de la cellule photoacoustique. Les points de mesure sont représentés par des cercles et la courbe est le résultat d'un fit lorentzien, qui donne un facteur de qualité $Q_{001} = 680$.

Le mode radial d'une cellule cylindrique est excité le plus efficacement par un faisceau se propageant le long de l'axe de la cavité, car cela maximise l'intégrale de recouvrement (5.40), qui s'écrit dans ce cas

$$I_{001} = \frac{1}{L} \int_0^L dz \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{R_c} r dr \frac{2}{\pi a^2} e^{-2r^2/a^2} \frac{J_0(\pi\alpha_{01} r/R_c)}{J_0(\pi\alpha_{01})}, \quad (5.68)$$

où le coefficient de normalisation p_j a été remplacé par sa valeur $p_{001} = 1/J_0(\pi\alpha_{01})$. En supposant que la taille du faisceau est petite par rapport au rayon de la cellule ($a \ll R_c$), le facteur de recouvrement s'exprime par ¹

$$\mu_{001} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi\alpha_{01}a}{2R_c} \right)^2. \quad (5.69)$$

Cette configuration n'est cependant pas optimale en pratique, car il n'est alors pas possible de placer le microphone au maximum de l'onde acoustique, qui se trouve précisément sur l'axe de la cavité (en $r = 0$). Il est donc préférable d'incliner le faisceau optique par rapport à cet axe (excitation diagonale) et de placer le microphone au maximum de l'onde de pression. Cette configuration, illustrée schématiquement dans la Figure 5.6, offre tout de même un bon couplage entre le faisceau et le mode radial de la cavité. La simulation représentée dans la Figure 5.7 montre en effet que la diminution du couplage en fonction de l'angle d'inclinaison θ du faisceau reste acceptable tant que $\theta < 15^\circ$. L'utilisation d'une excitation diagonale offre d'autre part la possibilité de placer les entrées et les sorties du faisceau et du flux de gaz sur les nœuds du mode acoustique, ce qui minimise leur contribution au bruit. Cette configuration correspond à un angle d'inclinaison du faisceau $\theta = 11.9^\circ$ par rapport à l'axe de notre cellule. Dans ce cas, la diminution de l'intégrale de recouvrement est de 40% par rapport au cas d'une excitation axiale ($\theta = 0$).

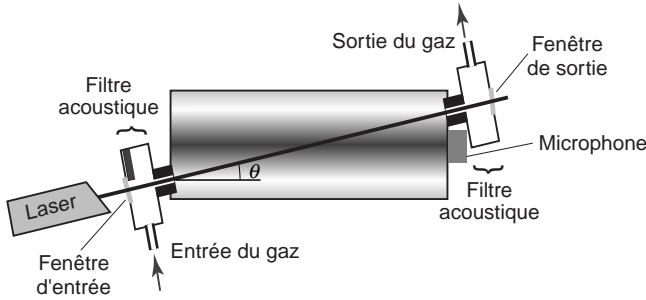


Fig. 5.6 Description schématique de la cellule photoacoustique. L'amplitude du mode radial est représentée en niveau de gris, avec les nœuds de pression en blanc. Les entrées et les sorties du faisceau lumineux et du flux de gaz sont placées aux nœuds de l'onde acoustique. Le faisceau fait un angle $\theta = 11.9^\circ$ par rapport à l'axe de la cellule.

¹ Lorsque $a \ll R_c$, on peut étendre l'intégrale sur la variable r de l'expression (5.68) jusqu'à l'infini et on utilise la relation

$$\int_0^\infty dr \, r \, e^{-\varepsilon r^2} J_0(\beta r) = 1/(2\varepsilon) e^{-\beta^2/4\varepsilon} \quad [29]$$

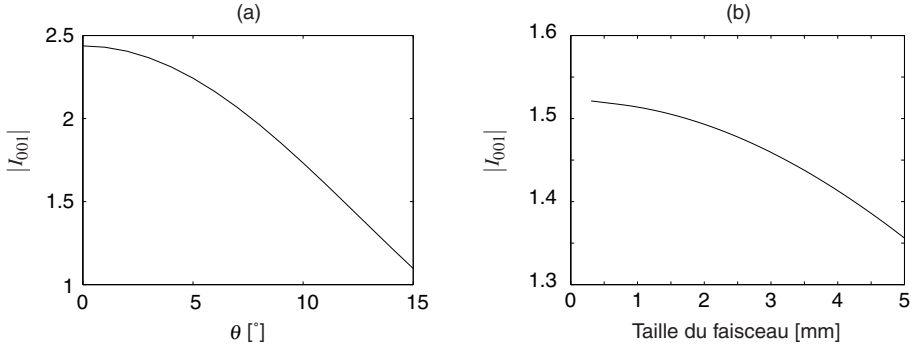


Fig. 5.7 Variation de l'intégrale de recouvrement I_{001} entre le faisceau optique et le mode radial de la cavité (a) en fonction de l'angle d'inclinaison θ du faisceau, (b) en fonction de la taille du faisceau.

L'influence de la taille du faisceau sur l'excitation du mode radial est également faible, comme le montre la Figure 5.7(b). Tant que $a/R_c < 0.1$, la diminution de l'intégrale de recouvrement est inférieure à 2% et il ne sert à rien de trop focaliser le faisceau.

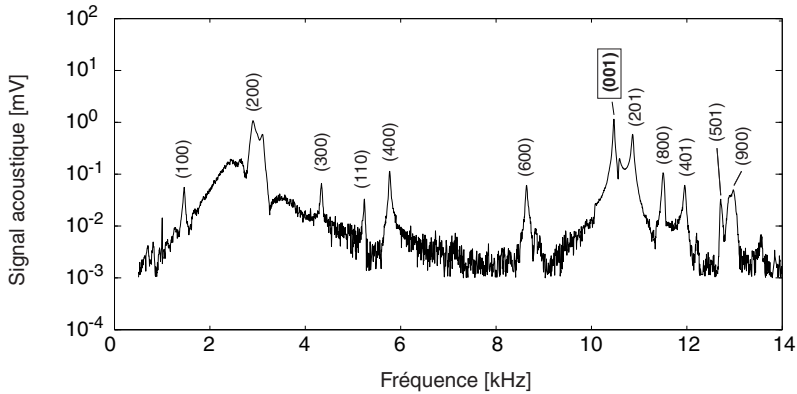


Fig. 5.8 Réponse acoustique de la cellule pour une excitation diagonale. Les modes excités par le laser sont indiqués par leurs indices (k, m, n) . Le premier mode radial est le mieux excité dans cette configuration.

La réponse acoustique de la cellule avec cette excitation diagonale est représentée dans la Figure 5.8. Le mode radial (001) est comme prévu le plus efficacement excité dans cette configuration. Pour des raisons de symétrie, l'intégrale de recouvrement des modes longitudinaux d'ordre impair devrait être nulle, tandis que celle des modes

pairs devrait être faible. Expérimentalement, les modes pairs sont excités, mais beaucoup moins efficacement que le mode radial. Certains modes impairs apparaissent également, bien que faiblement, contrairement aux prévisions. Ceci peut provenir d'une asymétrie du faisceau, qui exciterait ces modes.

5.4.7. Stabilisation de la résonance acoustique

Il a été montré sur la Figure 5.5 que l'effet de cavité provoque un accroissement important du signal photoacoustique à la fréquence de résonance du mode radial de la cellule. Cependant, ce gain décroît rapidement en s'éloignant du centre de la résonance. Au voisinage de ce dernier ($\omega = \omega_j(1 + \delta)$, avec $\delta \ll 1$), l'amplitude du signal acoustique vaut effet [16]

$$\left| \frac{A_j(\omega)}{A_j(\omega_j)} \right| \equiv \left[1 + Q^2 (1 - (1 + \delta)^2)^2 \right]^{-1/2}. \quad (5.70)$$

Pour la résonance radiale, un décalage de 5 Hz de la fréquence de modulation, correspondant à $\delta \approx 5 \cdot 10^{-4}$, provoque déjà une diminution du signal acoustique de plus de 15%. D'autre part, la fréquence de résonance dépend de plusieurs paramètres, tels que la température T , la masse moléculaire M du gaz et le rapport γ de ses chaleurs spécifiques. Pour une faible variation de ces paramètres, elle est modifiée selon (5.31) et (5.16) d'une quantité

$$\frac{\Delta \omega}{\omega_j} = \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta \gamma}{\gamma} + \frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta M}{M} \right]. \quad (5.71)$$

A température ambiante, une variation de 0.5°C provoque un déplacement de la résonance de 9 Hz, ce qui se traduit par une diminution du signal acoustique de 35% si la fréquence de modulation est maintenue constante. La Figure 5.9 représente la variation de la fréquence de la résonance en fonction de la température et pour différentes compositions du gaz. Pour compenser ce déplacement de la résonance, la fréquence de modulation doit être stabilisée de façon très précise sur la résonance. Cette stabilisation active ne peut se faire directement sur la résonance de mesure, puisque le signal photoacoustique devient nul en absence de substance absorbante. Un autre mode de la cavité peut cependant être utilisée [33], car le rapport des fréquences propres de deux modes quelconques est constant

$$\frac{f_{kmn}}{f_{k'm'n'}} = \frac{\sqrt{(k/L)^2 + (\alpha_{mn}/R_c)^2}}{\sqrt{(k'/L)^2 + (\alpha_{m'n'}/R_c)^2}}. \quad (5.72)$$

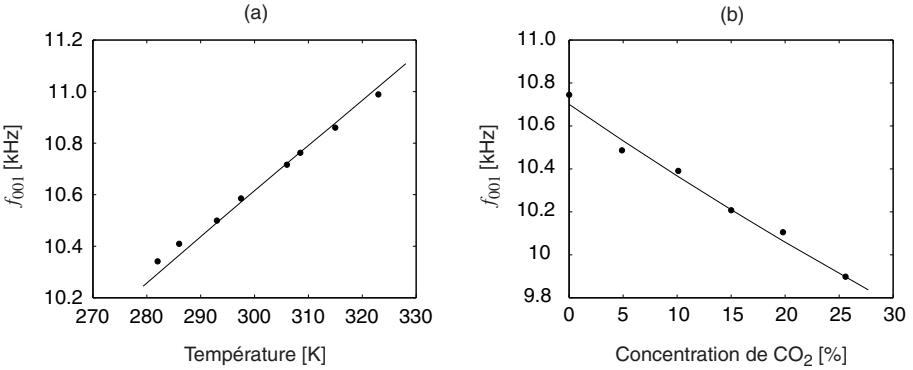


Fig. 5.9 Variation de la fréquence de résonance du premier mode radial de la cavité en fonction de la température (a) et de la composition du gaz (b). Les mesures expérimentales sont indiquées par des cercles et les courbes représentent les valeurs théoriques données par les expressions (5.31) et (5.16).

Une autre résonance de la cavité est excitée en permanence à l'aide d'un haut-parleur (voir la Figure 5.10). Un circuit de stabilisation ajuste sa fréquence (fréquence de référence f_1) de façon à maximiser le signal acoustique détecté par le microphone, ce qui correspond à la fréquence centrale de la résonance considérée. La fréquence de modulation du laser (fréquence de mesure f_2) est alors obtenue en multipliant la fréquence de référence par le rapport constant des deux fréquences propres.

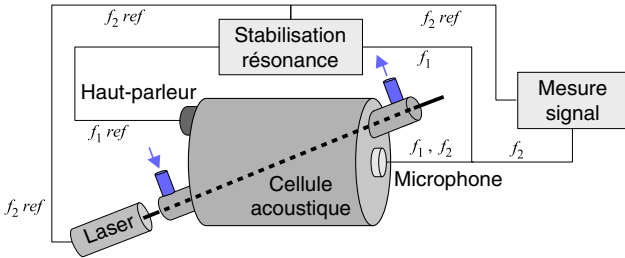


Fig. 5.10 Schéma de principe de la stabilisation de la fréquence de modulation f_2 du laser sur la résonance radiale de la cellule.

La réponse acoustique de la cellule avec l'excitation du haut-parleur est illustrée dans la Figure 5.11. Elle diffère de celle obtenue avec l'excitation photoacoustique au niveau de l'amplitude relative des modes. En particulier, le premier mode radial (résonance de mesure) est bien excité par le faisceau laser, mais beaucoup moins par

le haut-parleur. Par contre, tous les modes longitudinaux sont efficacement excités par le haut-parleur.

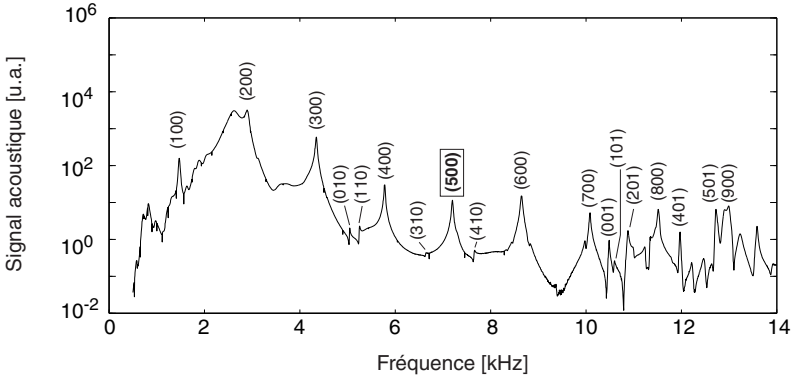


Fig. 5.11 Réponse acoustique de la cellule pour une excitation avec le haut-parleur. Les modes de la cavité sont indiqués par leurs indices (k, m, n) .

La résonance choisie pour la stabilisation de la fréquence de modulation est le 5^{ème} mode longitudinal, de fréquence $f_1 \cong 7.2$ kHz. Ce mode présente l'avantage d'être excité efficacement par le haut-parleur, mais très mal par le laser. Il présente un facteur de qualité $Q_{500} \cong 280$, ce qui correspond à une largeur de résonance $\Delta\omega_{500} \cong 13$ Hz (demi-largeur à mi-hauteur), comme l'illustre la figure 5.12. Le facteur de qualité théorique calculé selon les expressions (5.65) et (5.66) est $Q_{500}^{théo} = 470$. La valeur expérimentale est environ 1.7 fois plus faible, ce qui est comparable à ce qui a été obtenu pour la résonance radiale.

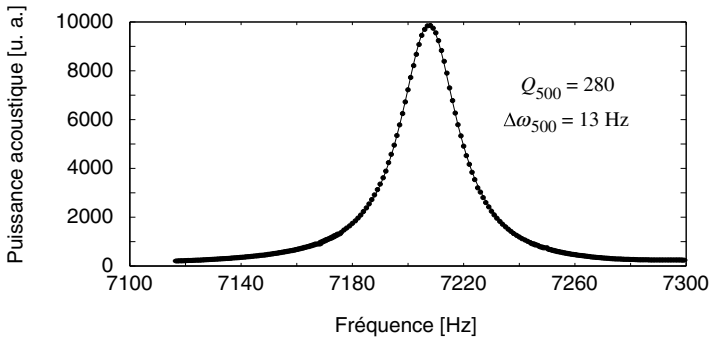


Fig. 5.12 Distribution de l'énergie acoustique dans le cinquième mode longitudinal de la cellule photoacoustique. Les points de mesure sont représentés par des cercles et la courbe est le résultat d'un fit lorentzien, qui donne un facteur de qualité $Q_{500} = 280$.

Le rapport entre les fréquences de mesure et de référence est illustré dans la Figure 5.13 pour différentes températures et compositions du gaz. Les valeurs obtenues sont bien constantes et très proches de la valeur $f_{001}/f_{500}=1.450$ donnée par (5.72) pour les dimensions de notre cellule.

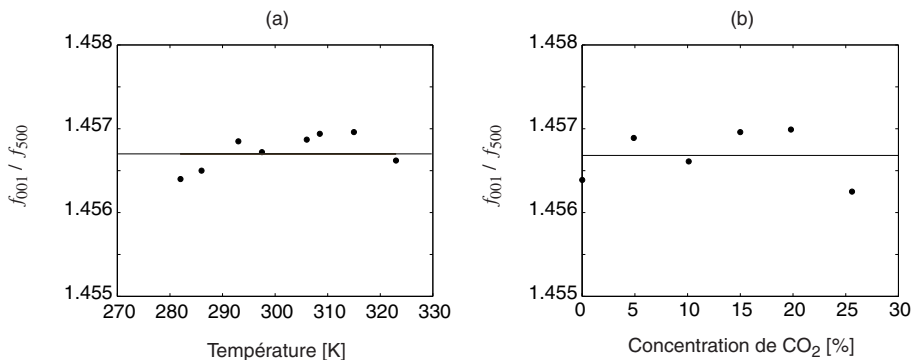


Fig. 5.13 Rapport des fréquences de résonance des modes (001) et (500) en fonction de la température (a) et de la composition du gaz (b). La droite horizontale indique la valeur moyenne.

5.5. Effet photoacoustique pour une modulation IM-FM

La spectroscopie photoacoustique est généralement mise en œuvre avec un laser modulé en intensité. Les lasers semi-conducteurs offrent cependant la possibilité d'utiliser une modulation de fréquence (FM) plutôt que d'intensité (IM)¹, ce qui présente certains avantages qui seront décrits ultérieurement. Cette partie est consacrée à la description du signal photoacoustique obtenu en présence d'une modulation IM-FM pour une raie d'absorption lorentzienne. Un modèle théorique est décrit dans le §5.5.1 et des mesures expérimentales sont présentées dans le §5.5.2.

5.5.1. Calcul théorique du signal photoacoustique

Le calcul du signal photoacoustique obtenu pour une modulation IM-FM d'un laser est basé sur le formalisme développé dans le §3.4.3 dans le cas de la méthode WMS. Ce formalisme s'applique également à la spectroscopie photoacoustique, à la

¹ En modulant le courant d'un laser semi-conducteur, on obtient en fait une modulation combinée IM-FM. Mais la modulation FM est généralement dominante par rapport à la modulation IM.

différence que l'intérêt se porte sur l'énergie absorbée dans le milieu et non plus sur celle qui est transmise à travers la cellule. En employant la même terminologie qu'au §3.4.3, la modulation FM du laser est décrite par

$$x = x_0 - m \cos \omega t , \quad (5.73)$$

où x est la fréquence normalisée par rapport à la largeur $\Delta \nu_r$ de la raie d'absorption

$$x = (\nu - \nu_r) / \Delta \nu_r , \quad (5.74)$$

et m est l'indice de modulation FM donné par (3.31.b). On tient compte de la modulation IM du laser en introduisant une variation linéaire de l'intensité incidente

$$I_0(x) = I_0 [p \Delta \nu_r x + 1] . \quad (5.75)$$

L'énergie absorbée dans la cellule est donnée par

$$I_{abs}(x) = I_0(x) a(x) = I_0 [p \Delta \nu_r x + 1] a(x) , \quad (5.76)$$

où l'absorbance est donnée pour une raie lorentzienne par

$$a(x) = a_0 \frac{1}{1 + x^2} . \quad (5.77)$$

Le signal photoacoustique généré aux fréquences f et $2f$ est alors obtenu en suivant la même démarche qu'au §3.4.3

$$\begin{cases} s_{PA, 1p}(x) = -s_{1p}(x) - p_\omega \Delta \nu_r m \\ s_{PA, 1q}(x) = -s_{1q}(x) \end{cases} , \quad (5.78.a)$$

$$\begin{cases} s_{PA, 2p}(x) = -s_{2p}(x) \\ s_{PA, 2q}(x) = -s_{2q}(x) \end{cases} , \quad (5.78.b)$$

où les fonctions $s_{1p}(x)$, $s_{1q}(x)$, $s_{2p}(x)$, $s_{2q}(x)$ représentent les signaux en phase et en quadrature correspondant au cas de la méthode WMS. Ils sont décrits par les expressions (3.61). Les signaux photoacoustiques obtenus pour une phase de détection quelconque Φ_n sont donnés par

$$\begin{cases} s_{PA, 1\Phi_1}(x) = s_{PA, 1p}(x) \cos \Phi_1 + s_{PA, 1q}(x) \sin \Phi_1 \\ s_{PA, 2\Phi_2}(x) = s_{PA, 2p}(x) \cos \Phi_2 + s_{PA, 2q}(x) \sin \Phi_2 \end{cases} . \quad (5.79)$$

Les signaux d'amplitude maximale et minimale sont atteints respectivement pour les phases de détection

$$\Phi_{n, max} = n\Psi + k\pi , \quad (5.80.a)$$

$$\Phi_{n, min} = n\Psi + (2k+1)\pi . \quad (5.80.b)$$

Les signaux photoacoustiques obtenus pour une modulation IM-FM correspondent au signe près à ceux de la méthode *WMS*¹. Une différence supplémentaire apparaît cependant dans le signal en phase à la fréquence $f(s_{PA, 1p})$, pour lequel le niveau de base est nul, contrairement à la méthode *WMS* où un offset dû à la modulation IM était présent.

5.5.2. Configuration expérimentale

La spectroscopie photoacoustique avec une modulation IM-FM d'un laser à semi-conducteur a été mise en œuvre dans les mêmes conditions que la méthode *WMS* (voir le §4.3), c'est-à-dire sur la raie R16 du CO₂ avec un laser DFB émettant à 2004 nm. Ceci facilite la comparaison des résultats expérimentaux d'une part avec le modèle théorique présenté ci-dessus et d'autre part avec la méthode *WMS*.

Comme pour la méthode *WMS*, des signaux aux différentes harmoniques de la fréquence de modulation peuvent être obtenus dans le cas d'une modulation combinée IM-FM. Ceci est radicalement différent des conditions habituellement rencontrées dans les systèmes photoacoustiques, pour lesquels une modulation IM pure est utilisée et ne produit un signal non-nul qu'à la fréquence de modulation f .

Une différence sensible apparaît cependant entre les méthodes *WMS* et photoacoustique lorsqu'une détection à une harmonique $n > 1$ est effectuée. Pour la méthode *WMS*, le signal est obtenu simplement en modulant le laser à une fréquence f et en détectant la composante de l'intensité transmise à une harmonique nf . La situation est différente pour un système photoacoustique résonant, à cause de la méthode de détection utilisée. Le principe de base d'un système résonant consiste en effet à détecter le signal acoustique à une fréquence propre de la cavité, de façon à bénéficier du gain important apporté par le phénomène de résonance. La détection du signal photoacoustique doit donc toujours se faire à la fréquence de la résonance (f_{res}), qui correspond à la fréquence de modulation du laser (f_{laser}) dans le cas habituel d'une détection à la première harmonique. Pour les signaux aux harmoniques supérieures, la détection ne peut pas être effectuée aux fréquences nf_{laser} , qui se

¹ La différence de signe provient du fait que les signaux sont obtenus dans un cas en transmission (*WMS*) et dans l'autre en absorption (photoacoustique).

trouvent hors d'une résonance. Elle se fait donc toujours à la fréquence f_{res} et c'est la fréquence de modulation du laser qui est modifiée de façon à ce que

$$nf_{laser} = f_{res} . \quad (5.81)$$

Pour une raison similaire, la fréquence F de la rampe de courant utilisée pour le balayage de la raie d'émission du laser à travers le profil d'absorption à mesurer doit être suffisamment basse pour satisfaire la condition

$$f_{eff} = f_{res} - (f_{laser} \pm F) < \Delta f , \quad (5.82)$$

où Δf représente la demi-largeur de la résonance acoustique. La condition (5.82) est nécessaire pour que la fréquence de modulation effective du laser (f_{eff}) se trouve dans la résonance de la cavité. La fréquence de la rampe utilisée dans la méthode WMS ($F = \Omega/2\pi = 9.5$ Hz) n'est pas applicable pour le système photoacoustique, puisque selon la Figure 5.8, la résonance radiale utilisée a une demi-largeur de 8 Hz seulement. Ainsi une rampe de courant à $F = \Omega/2\pi = 0.95$ Hz est utilisée pour l'analyse des signaux photoacoustiques en présence d'une modulation IM-FM.

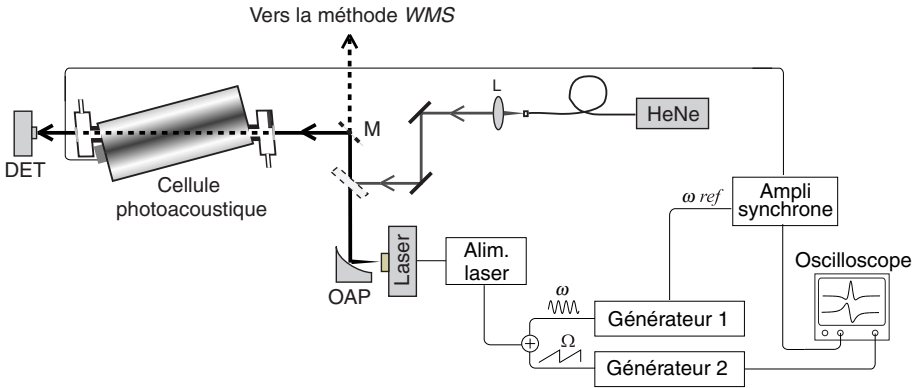


Fig. 5.14 Schéma expérimental de la spectroscopie photoacoustique avec un laser à semi-conducteur. Un miroir mobile (M) permet de passer facilement de la méthode WMS à la méthode photoacoustique. OAP: miroir parabolique hors-axe; DET: détecteur optique.

Le montage expérimental utilisé pour l'étude de la spectroscopie photoacoustique est décrit dans la Figure 5.14. Il constitue en fait une partie d'un système plus complet comprenant à la fois les éléments de la méthode WMS (voir la Figure 4.20) et ceux de la spectroscopie photoacoustique. Un miroir mobile permet de passer facilement d'une méthode à l'autre avec le même laser. Ce dernier est modulé

sinusoïdalement à une fréquence $\omega/2\pi = f_{res}/n$, où n représente l'harmonique de la détection synchrone et f_{res} la fréquence du premier mode radial de la cavité acoustique. Cette fréquence est générée par le circuit de stabilisation décrit au §5.4.7. Le signal photoacoustique produit par le faisceau lumineux dans la cellule est détecté avec un microphone et sa composante à la fréquence $f_{res} = n f_{laser}$ est mesurée avec un amplificateur synchrone. Le signal obtenu lorsque la raie du laser est balayée à travers le profil d'absorption du CO_2 à la fréquence $F = 0.95$ Hz est visualisé sur un oscilloscope. Finalement, un laser HeNe peut être superposé au faisceau infrarouge à l'aide d'une lame semi-transparente pour l'alignement de la cellule photoacoustique.

5.5.3. Signaux photoacoustiques expérimentaux

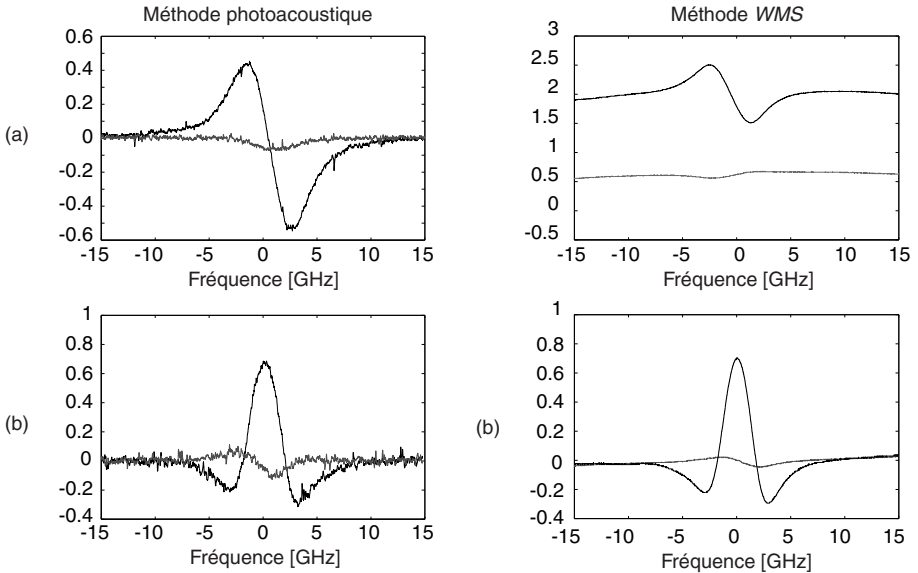


Fig. 5.15 Comparaison des signaux obtenus par les méthodes photoacoustique et WMS aux fréquences f (a) et $2f$ (b). Dans chaque cas, les signaux correspondant aux phases $\Phi_{n,max}$ et $\Phi_{n,min}$ sont représentés.

Les signaux photoacoustiques mesurés aux deux premières harmoniques de la fréquence de modulation sont présentés dans la Figure 5.15 et sont comparés aux résultats de la méthode WMS obtenus pour des paramètres de modulation comparables du laser. Ces signaux sont très semblables, à l'exception de celui à la

fréquence f , dont le niveau de base est nul pour la méthode photoacoustique, alors qu'un niveau important apparaît dans le signal WMS à cause de la modulation d'intensité du laser. Les signaux photoacoustiques obtenus pour une modulation combinée IM-FM correspondent ainsi à des dérivées de la raie d'absorption. Ceci représente une différence importante par rapport au cas habituel de l'effet photoacoustique avec une modulation IM pure, pour lequel le profil de la raie d'absorption est directement obtenu (voir également le §5.5.4).

L'influence de l'indice de modulation FM sur le signal photoacoustique a également été mise en évidence et est comparée aux résultats du modèle théorique. Ceci est illustré dans les Figures 5.16 et 5.17 pour les deux premières harmoniques.

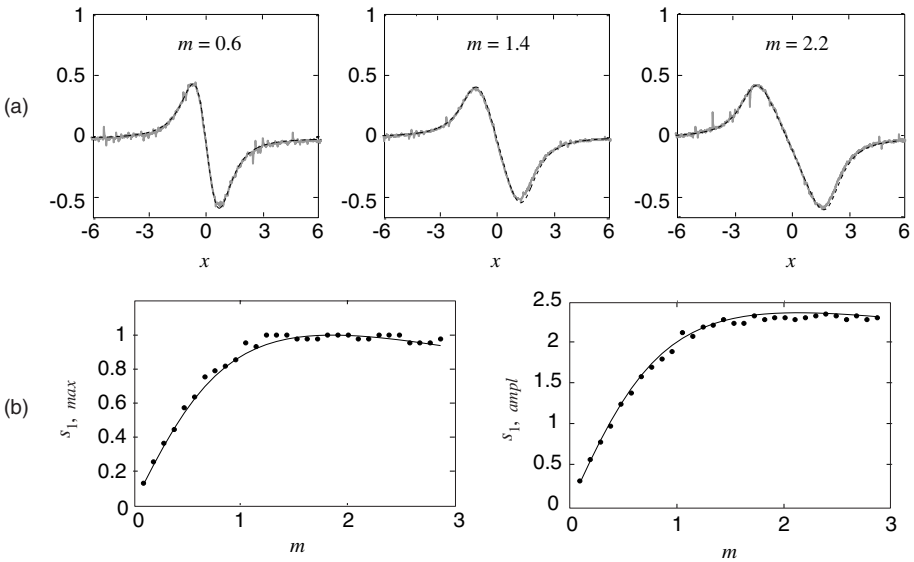


Fig. 5.16 (a) Signal à la fréquence f (normalisé) pour différentes valeurs de l'indice m . Les courbes grises sont des mesures expérimentales, celles en traitillés ont été calculées. (b) Maximum ($s_{1, max}$) et amplitude ($s_{1, ampl}$) du signal à la fréquence f en fonction de l'indice m . Les points sont des mesures expérimentales et la courbe représente le résultat du modèle théorique.

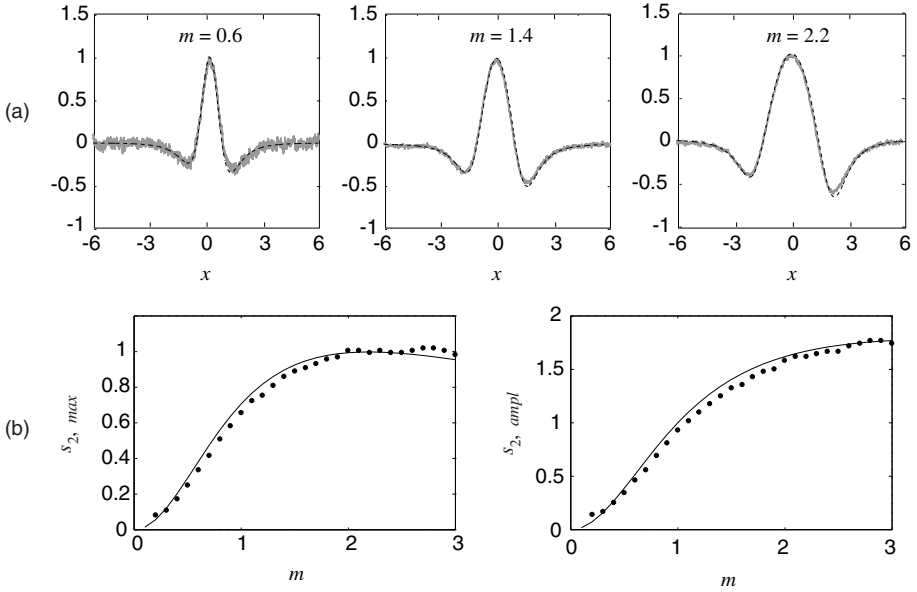


Fig. 5.17 (a) Signal à la fréquence $2f$ (normalisé) pour différentes valeurs de l'indice m . Les courbes grises sont des mesures expérimentales, celles en traitillés ont été calculées. (b) Maximum ($s_{2, \max}$) et amplitude ($s_{2, \text{ampl}}$) du signal à $2f$ en fonction de l'indice m . Les points sont des mesures expérimentales et la courbe représente le résultat du modèle théorique.

5.5.4. Comparaison des signaux photoacoustiques obtenus pour des modulations IM et FM

Une modulation d'intensité pure est tout de même réalisable avec un laser à semi-conducteur. Elle peut se faire par exemple de façon externe avec un chopper mécanique, mais cette méthode ne s'applique pas dans notre cas, car la fréquence de résonance de la cellule est trop élevée pour permettre une telle modulation ($f \approx 10.5$ kHz). Mais elle peut également être effectuée par une modulation directe du courant d'injection du laser, à l'aide d'un signal carré. Lorsque cette modulation se fait entre deux courants situés de part et d'autre du seuil du laser, la modulation d'intensité est dominante par rapport à la modulation de fréquence (l'indice de modulation d'intensité est unitaire: $M = 1$). On peut considérer dans ce cas que l'on a essentiellement une modulation IM. La Figure 5.18 compare les spectres photoacoustiques du CO_2 obtenus en variant la longueur d'onde du laser, dans le cas

d'une modulation FM (modulation sinusoïdale du courant d'injection avec $m=1$) et d'une modulation IM (modulation du courant par un signal carré, $M=1$)¹. On retrouve un comportement déjà décrit précédemment, à savoir que pour une modulation IM, le spectre d'absorption du CO₂ est directement obtenu, alors que pour une modulation FM, le signal correspond approximativement à une dérivée du spectre.

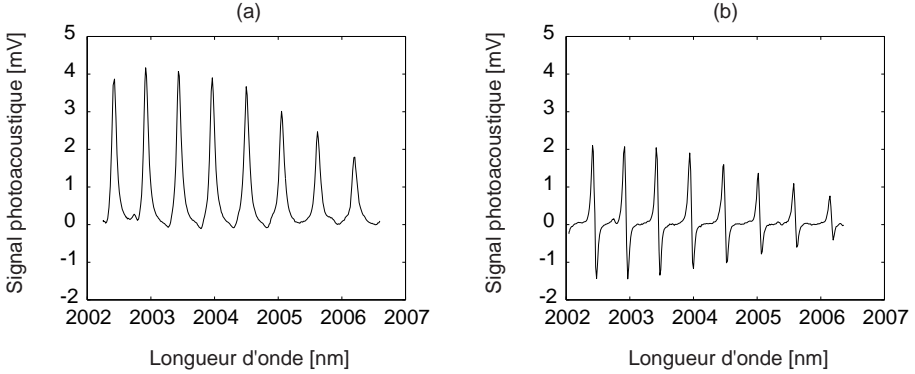


Fig. 5.18 Comparaison des spectres photoacoustiques du CO₂ obtenus avec un laser à semi-conducteur modulé en intensité (a) et en fréquence (b).

5.6. Performances de la méthode

5.6.1. Dépendance en fonction de la puissance optique

Selon l'expression (5.41), le signal photoacoustique croît linéairement avec la puissance optique incidente P_0 . Cette dépendance a été vérifiée expérimentalement et est illustrée dans la Figure 5.19. Avec le laser utilisé, la puissance optique injectée dans la cellule est inférieure à 1 mW. Cette faible puissance est un inconvénient des lasers à semi-conducteur et limite la sensibilité de détection par rapport à d'autres types de lasers utilisés en spectroscopie photoacoustique. Par exemple, des lasers à CO₂ peuvent fournir une puissance plus de 1000 fois supérieure, ce qui améliore d'autant le seuil de détection.

¹ En réalité, on n'a pas une modulation FM ou IM pure dans les cas considérés, car il y a toujours une modulation combinée IM-FM. Mais dans ces deux situations, l'une des modulations est dominante et on parle alors de modulation FM ou IM par abus de langage.

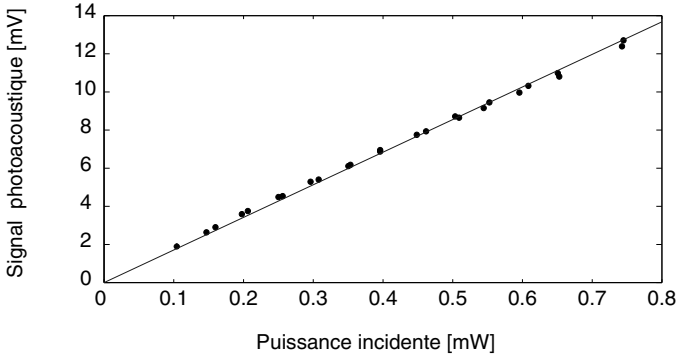


Fig. 5.19 Dépendance du signal photoacoustique en fonction de la puissance optique incidente.

5.6.2. Sensibilité

La sensibilité de la méthode photoacoustique a été déterminée à partir de la mesure du signal obtenu pour différentes concentrations de CO_2 . Dans ces mesures, la longueur d'onde d'émission du laser a été ajustée sur le maximum du signal photoacoustique produit par la raie R16 du CO_2 . Deux types de modulation ont été considérés ici (voir également le §5.5.4): une modulation IM ($M=1$) et une modulation FM, effectuée dans les mêmes conditions que pour la méthode WMS (voir le §4.4.6), soit avec un indice $m=1$. Ceci permet une meilleure comparaison entre les résultats des méthodes WMS et photoacoustique. Les différentes concentrations de CO_2 ont été produites par dilution d'un mélange calibré (5000 ppm de CO_2) avec de l'azote. Pour chaque concentration, le signal photoacoustique est mesuré durant un intervalle de temps fixé (120 secondes), puis sa moyenne (s_{PA}) et sa variance (σ_{PA}) sont calculées, ce qui permet de déterminer le rapport signal sur bruit

$$SNR = \frac{s_{PA}}{\sigma_{PA}} . \quad (5.83)$$

La Figure 5.20 représente le signal photoacoustique et le rapport signal sur bruit obtenus en fonction de la concentration de CO_2 . Une bonne linéarité est obtenue et les signaux sont environ 40% inférieurs pour la modulation FM par rapport à la modulation IM. Ces performances sont limitées par le bruit du microphone et de l'électronique d'amplification, qui est indépendant de la puissance optique incidente et du type de modulation utilisée. Ainsi la sensibilité est meilleure dans ce cas pour la modulation IM que pour la modulation FM. Ce n'est par contre plus le cas lorsque la

sensibilité devient limitée par d'autres types de bruit, tels que le bruit de fenêtre ou de paroi (voir la discussion ci-après). Le seuil de détection peut être extrapolé en posant $SNR=1$, ce qui correspond à $C_{lim} \cong 90$ ppm de CO_2 pour la modulation FM et de $C_{lim} \cong 55$ ppm pour la modulation IM. En terme de coefficient d'absorption, cela représente des limites de détection respectives de $\alpha_{lim}^{FM} \cong 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ et $\alpha_{lim}^{IM} \cong 8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. La sensibilité peut être légèrement améliorée dans le cas de la modulation FM par une augmentation de l'indice de modulation m . Il a été montré dans la Figure 5.16 que le maximum du signal est obtenu pour $m \cong 2.0$, alors que les résultats présentés ci-dessus ont été obtenus pour $m=1$. Mais le gain du signal obtenu en passant de $m=1$ à $m=2$ n'est que de 20% environ, de sorte que la modulation IM reste légèrement plus sensible que la modulation FM.

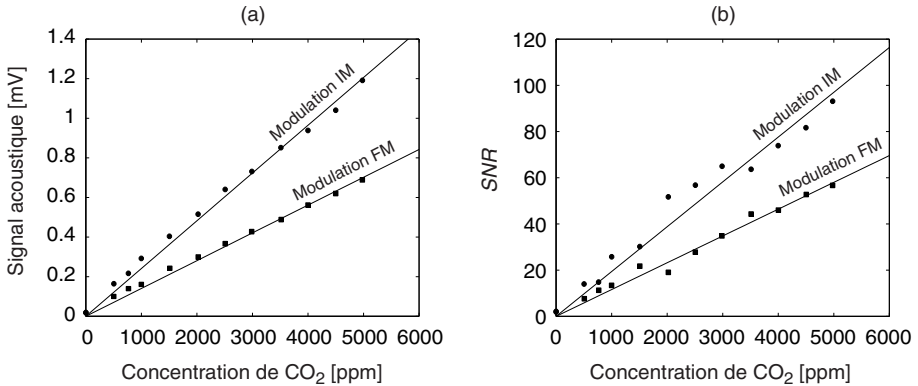


Fig. 5.20 Dépendance du signal photoacoustique (a) et du rapport signal sur bruit (b) en fonction de la concentration de CO_2 .

D'autre part, le signal photoacoustique croît linéairement avec la puissance, comme cela a été montré au paragraphe précédent. Puisque le bruit est indépendant de ce paramètre, le seuil de détection peut être amélioré par l'utilisation d'une puissance incidente supérieure. Les résultats de la Figure 5.20 ont été obtenus pour une puissance optique $P_0 = 0.65 \text{ mW}$ dans la cellule. Un seuil de détection rapporté à une puissance de 1 W peut alors être défini pour les deux types de modulation considérés: $P_0 \alpha_{lim}^{FM} = 8.5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W}$ et $P_0 \alpha_{lim}^{IM} = 5.2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W}$. Ces valeurs correspondent aux sensibilités atteintes par d'autres auteurs dans la littérature avec des cellules résonantes, comme par exemple $P_0 \alpha_{lim} \cong 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W}$ par le groupe de M. Sigrist [1] ou $P_0 \alpha_{lim} = 6.4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W}$ par L.Y. Hao [36]. Des performances supérieures ont été obtenues à l'aide de systèmes intracavité ($P_0 = 1.8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ par

F. Harren [18], avec une puissance intracavité de 100 W) ou en combinant des cellules photoacoustique et multipass ($P_0 \alpha_{lim} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W}$ par M. Sigrist [17]). Il faut cependant noter que le seuil de détection ne peut pas être amélioré indéfiniment en augmentant la puissance du laser et que les valeurs extrapolées ci-dessus représentent une limite inférieure du seuil de détection de notre système. En effet, à haute puissance, la sensibilité n'est plus limitée par le bruit du microphone et de son électronique, mais d'autres types de bruit, proportionnels à la puissance optique, deviennent dominants et diminuent les performances du système par rapport à la valeur donnée par le paramètre $P_0 \alpha_{min}$ précédent. Il s'agit d'une part des bruits de fenêtre et de paroi et d'autre part d'un phénomène de saturation optique, qui sont décrits ci-dessous.

Le *bruit de fenêtre* est dû à l'absorption d'une fraction de l'énergie incidente par les fenêtres de la cellule. Celles-ci subissent un échauffement qui génère une variation de pression dans la cellule, qui est cohérente avec le signal photoacoustique. Plusieurs moyens permettent de réduire l'influence de ce bruit. Les fenêtres peuvent par exemple être éloignées de l'entrée du résonateur et en être séparées par un volume agissant comme un filtre acoustique [32]. Une réduction du couplage du bruit de fenêtre avec le mode résonant de la cavité est obtenu d'autre part en plaçant l'entrée et la sortie du faisceau aux nœuds de l'onde acoustique [1]. Une cellule photoacoustique ouverte (sans fenêtre) a également été proposée [33-34] pour supprimer le bruit de fenêtre. Finalement, l'utilisation d'une modulation de fréquence (FM) plutôt que d'intensité réduit également le bruit des fenêtres, puisque leur absorption est indépendante de la fréquence [26]. Les lasers à semi-conducteur se prêtent particulièrement bien à ce type de modulation, puisqu'en modulant leur courant d'injection, une modulation combinée IM-FM est produite, pour laquelle la modulation de fréquence est dominante.

Le *bruit de paroi* est provoqué par une absorption de lumière par la surface de la cellule. Il découle d'un mauvais alignement du faisceau optique dans la cavité (le faisceau touche une paroi) ou de la diffusion d'une fraction de la lumière vers les parois. Un ajustement précis du faisceau à travers les trous d'entrée et de sortie, ainsi qu'une limitation de sa taille, obtenue par une légère focalisation ou l'utilisation d'un diaphragme, permettent généralement de rendre le bruit de parois négligeable.

À haute puissance, un autre effet limite la sensibilité par rapport à la valeur donnée par le paramètre $P_0 \alpha_{min}$ précédent. Il s'agit de la *saturation optique*, qui apparaît lorsque le taux d'absorption des molécules devient comparable à leur taux de désexcitation. L'intensité optique à partir de laquelle se produit ce phénomène

peut être déterminée en considérant un système à deux niveaux. L'équation de bilan s'écrit dans ce cas

$$\frac{dN'}{dt} = (N - N')\sigma\phi - N'\sigma\phi - \frac{N'}{\tau} , \quad (5.84)$$

où N' représente la population du niveau d'énergie supérieur, N la densité totale de molécules, τ le temps de vie du niveau supérieur et ϕ le flux de photons, lié à l'intensité optique par $\phi = I/h\nu$. La solution stationnaire de (5.84) est donnée par

$$N' = N \frac{\sigma\phi}{2\sigma\phi + 1/\tau} . \quad (5.85)$$

Le coefficient d'absorption est proportionnel à la différence de population ΔN entre les deux niveaux

$$\alpha = \Delta N \sigma\phi = N \frac{1/\tau}{2\sigma\phi + 1/\tau} \sigma\phi . \quad (5.86)$$

Lorsque le taux d'absorption $W_{abs} = \sigma\phi$ est inférieur au taux de relaxation

$$\sigma\phi \ll 1/\tau , \quad (5.87)$$

l'absorption est directement proportionnelle à l'intensité optique incidente

$$\alpha = N\sigma \frac{I}{h\nu} . \quad (5.88)$$

Ceci représente la situation habituelle, pour laquelle le signal photoacoustique varie de façon proportionnelle avec l'intensité optique. Par contre, lorsque le taux d'absorption devient comparable au taux de désexcitation, le coefficient d'absorption ne dépend plus linéairement de l'intensité

$$\alpha = N\sigma \frac{1/\tau}{2\sigma I/h\nu + 1/\tau} \frac{I}{h\nu} . \quad (5.89)$$

Le signal photoacoustique augmente encore avec l'intensité, mais beaucoup moins rapidement qu'à faible puissance. On définit une intensité de saturation I_s pour laquelle la différence de population vaut $N/2$ [35]

$$I_s = \frac{h\nu}{2\sigma\tau} . \quad (5.90)$$

L'effet de saturation dépend de la puissance optique et de la section efficace d'absorption des molécules, mais pas de leur concentration. La dépendance du signal

photoacoustique en fonction de la concentration reste linéaire, même dans la zone de saturation. Pour des valeurs typiques dans l'infrarouge proche, $\tau=100$ [ns] et $\sigma=10^{-20}$ [cm²/mol], l'intensité de saturation est très élevée, de l'ordre de $I_s=5 \cdot 10^7$ [W/cm²] à $\lambda = 2$ μ m et elle n'est par conséquent jamais atteinte. Par contre, elle peut l'être dans l'infrarouge moyen, où les raies d'absorption sont deux ou trois ordres de grandeur plus intenses et où de puissants lasers sont disponibles (lasers à CO ou CO₂). En prenant $\sigma=10^{-18}$ [cm²/mol], l'intensité de saturation vaut $I_s=10^5$ [W/cm²] à $\lambda = 10.6$ μ m. Cette valeur élevée peut être atteinte par exemple avec un faisceau laser d'une dizaine de Watts, lorsque celui-ci est focalisé avec un rayon inférieur à 100 μ m, ce qui est réalisable en pratique.

5.7. Comparaison des méthodes

Les deux méthodes de détection de traces de gaz mises en œuvre, à savoir la spectroscopie photoacoustique et la méthode *WMS* (voir le chapitre 4), sont comparées au niveau de leurs performances et de leurs avantages respectifs. A partir des caractéristiques de chaque technique, des moyens d'améliorer la sensibilité sont discutés dans le §5.7.2 et la méthode la plus appropriée est définie en fonction de différents critères.

5.7.1. Performances

Les performances atteintes dans des conditions semblables (même laser, paramètres de modulation identiques) par les méthodes photoacoustique et *WMS* pour la mesure de traces de CO₂ sont résumées dans le Tableau 5.3. Les seuils de détection absolus, obtenus pour $SNR=1$, sont de 90 ppm pour la spectroscopie photoacoustique (55 ppm avec une modulation IM) et de 0.37 ppm et 36 ppb pour la méthode *WMS* avec les cellules linéaire et multipass. La méthode *WMS* apparaît donc plus sensible, mais il est difficile de comparer telles quelles ces valeurs, étant donné qu'elles ont été obtenues pour des puissances optiques et des longueurs de cellules différentes. Afin d'améliorer la comparaison, une valeur du seuil de détection indépendante de ces paramètres est extrapolée pour chaque méthode.

Pour la spectroscopie photoacoustique, le signal est proportionnel à la puissance incidente, mais est indépendant de la longueur de la cellule, puisqu'il dépend du rapport L/V_c selon (5.46). Pour la méthode *WMS* par contre, la sensibilité est proportionnelle à la longueur d'interaction, mais est indépendante de la puissance incidente. En effet, dans notre cas, le bruit dominant est de type interférométrique et il augmente de la même manière que le signal en fonction de la puissance. On

détermine ainsi pour chaque méthode un seuil de détection C_{min}^* rapporté à une longueur d'interaction $L = 12$ cm (longueur de la cellule photoacoustique) et à une puissance $P_0 = 70 \mu W$, correspondant à la puissance détectée pour la méthode *WMS* avec la cellule linéaire. Les valeurs obtenues figurent dans la dernière colonne du Tableau 5.3. On constate ainsi que la méthode *WMS* est environ 250 fois plus sensible que la détection photoacoustique dans ces conditions.

Méthode	L [m]	P_0 [μW]	C_{min} [ppm]	C_{min}^* [ppm]
PA	0.12	650	90	770
<i>WMS</i> simple	1	70	0.37	3.1
<i>WMS</i> multipass	20		0.036	6

Tableau 5.3 Comparaison des performances obtenues par les méthodes photoacoustique et *WMS* dans des conditions semblables (modulation IM-FM avec $m=1$). C_{min} représente la concentration minimale détectable sur la longueur L avec la puissance P_0 ; C_{min}^* est la concentration minimale extrapolée pour chaque méthode pour la condition $L = 12$ cm et $P_0 = 70 \mu W$.

5.7.2. Potentiel des techniques

Les seuils de détection obtenus peuvent être améliorés par divers moyens, tant pour la spectroscopie photoacoustique que pour la méthode *WMS*. Un certain nombre de ces possibilités sont exposées dans le Tableau 5.4, avec une comparaison des principales caractéristiques de chaque technique.

Dans la méthode *WMS*, le signal est proportionnel à la longueur d'interaction. Le principal moyen pour améliorer le seuil de détection consiste donc à augmenter le chemin optique. L'utilisation d'une cellule multipass a démontré un gain important des performances, tout en offrant un encombrement restreint. La taille d'une cellule multipass (3.6 litres de volume pour la cellule utilisée) est cependant importante par rapport à celle de la cellule photoacoustique (150 ml). Il est également possible d'améliorer le seuil de détection en choisissant des raies d'absorption plus intenses. Ceci nécessite de travailler à plus grande longueur d'onde, sur des bandes vibrationnelles d'ordre inférieur. Cependant, le gain apporté au niveau de l'intensité des raies d'absorption est partiellement compensé par la perte de sensibilité des photodétecteurs. En effet, d'autres types de détecteurs doivent être utilisés à plus haute longueur d'onde: PbSe (1-5 μm), InAs (1-4 μm), InSb (1-5.5 μm) ou HgCdTe (5-20 μm). Leurs performances diminuent rapidement en fonction de la longueur d'onde, tant au niveau de la détectivité que de leur mode de fonctionnement (ils

doivent être refroidis, afin de diminuer leur bruit). On s'attend par conséquent à ce que les performances de la méthode *WMS* deviennent moins bonnes (en terme d'absorbance minimale détectable) lorsque la longueur d'onde augmente.

Paramètre	Méthode <i>WMS</i>	Méthode photoacoustique
Volume de mesure	Ouvert / Fermé	Fermé
Sensibilité à L	Oui	Non
Sensibilité à P_0	Non	Oui
Compatibilité à d'autres λ	Détection dépendante de λ	Détection indépendante de λ
Amélioration de la sensibilité	Augmentation de L Cellule multipass	Laser plus puissant Cellule intracavité Cellule multipass

Tableau 5.4 Comparaison des principales caractéristiques des méthodes *WMS* et photoacoustique résonante.

Pour la spectroscopie photoacoustique, la sensibilité peut être améliorée par une augmentation de la puissance incidente, puisque le signal photoacoustique lui est directement proportionnel (voir la discussion du §5.6.2). Plusieurs voies peuvent être exploitées pour augmenter cette puissance. La plus simple consiste à utiliser une source plus puissante, mais il est également possible de travailler en mode intracavité ou en couplant la cavité acoustique avec une cellule multipass. Ces deux configurations augmentent fortement l'énergie déposée dans la cavité acoustique. La réalisation d'une configuration multipass est cependant plus délicate que pour la méthode *WMS*, car elle doit non seulement utiliser des réflexions multiples pour augmenter la longueur d'interaction entre le faisceau lumineux et le milieu à mesurer, mais il faut encore que ce trajet multiple excite efficacement le mode acoustique. Une augmentation de la longueur de la cellule n'apporte par contre aucune amélioration en terme de sensibilité, car le signal photoacoustique dépend du rapport L/V_c .

Comme pour la méthode *WMS*, le seuil de détection (en terme de concentration) est amélioré lorsque l'intensité des raies d'absorption augmente, par exemple en passant dans l'infrarouge moyen. L'avantage majeur de la méthode photoacoustique est que ce changement de plage spectrale se fait sans aucune modification du système de détection, puisque celle-ci ne se fait pas optiquement. La détection de l'onde acoustique par le microphone est totalement indépendante du type de source utilisée pour l'excitation, notamment de sa longueur d'onde. Le système photoacoustique est

donc utilisable à toute longueur d'onde, depuis le visible jusqu'à l'infrarouge moyen, avec des performances constantes en terme d'absorbance minimale détectable.

Afin de définir le domaine d'utilisation optimal de chaque méthode, leur sensibilité a été estimée en fonction de différents paramètres (longueur d'onde, puissance du laser, longueur d'interaction). Cette estimation a été réalisée à partir des sensibilités obtenues dans nos configurations expérimentales avec le laser utilisé (voir le Tableau 5.3) et en tenant compte des remarques précédentes concernant la dépendance de chaque méthode en fonction de la puissance du laser et de la longueur d'interaction. L'influence de la longueur d'onde a également été prise en compte pour la méthode WMS, en considérant la diminution typique de la détectivité des photodétecteurs dans l'infrarouge lorsque la longueur d'onde augmente. Le résultat de cette estimation est illustré sous forme graphique dans la Figure 5.21. Elle représente le rapport entre les coefficients minimaux détectables par les méthodes photoacoustique (α_{min}^{PA}) et WMS (α_{min}^{WMS}) en fonction de la longueur d'onde et du rapport L/P_0 entre la longueur d'interaction (pour la méthode WMS) et la puissance optique (pour la méthode photoacoustique). Cette extrapolation est basée sur les performances expérimentales de chaque méthode et non pas sur leur limite de détection fondamentale, donnée respectivement par le bruit de photons (bruit quantique) pour la méthode WMS [37] et par le mouvement brownien des molécules pour la détection photoacoustique [11].

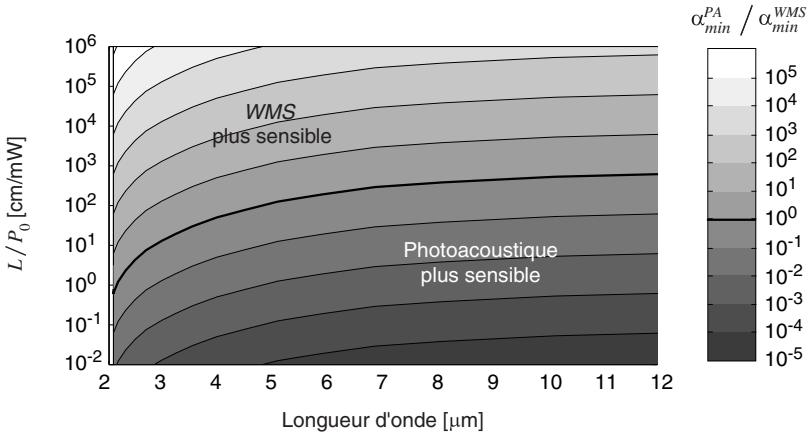


Fig. 5.21 Rapport entre les limites de détection extrapolées pour les méthodes photoacoustique et WMS en fonction de la longueur d'onde et du paramètre L/P_0 .

Lorsque la quantité $\alpha_{min}^{PA}/\alpha_{min}^{WMS}$ est supérieure à un, la méthode *WMS* se révèle être meilleure, alors que quand elle est inférieure à un, c'est la spectroscopie photoacoustique qui est plus sensible. Ceci permet de définir des conditions d'utilisation optimales pour chaque méthode. Si l'on considère par exemple une longueur d'interaction $L=100$ cm pour la méthode *WMS*, on constate que la spectroscopie photoacoustique devient plus sensible dans l'infrarouge moyen ($\lambda \approx 8 \mu\text{m}$) pour $L/P_0 < 10^2$ [cm/mW], soit déjà avec des puissances de l'ordre de 1 mW. Par contre, dans l'infrarouge proche ($\lambda < 2.5 \mu\text{m}$), des puissances deux ordres de grandeur supérieures sont nécessaires pour que la spectroscopie photoacoustique atteigne les performances de la méthode *WMS*. Ces puissances s'élèvent encore si la longueur d'interaction utilisable dans la méthode *WMS* augmente (par exemple avec une cellule multipass). Ainsi la méthode *WMS* semble particulièrement bien adaptée aux courtes longueurs d'onde, où des photodétecteurs d'excellente qualité sont disponibles. Par contre, ses performances décroissent lorsque la longueur d'onde augmente, à cause de la diminution de la sensibilité des photodétecteurs. La spectroscopie photoacoustique est par contre totalement indépendante de la longueur d'onde, puisque la détection du signal se fait de façon acoustique. Cette méthode a donc l'avantage d'offrir les mêmes performances quelle que soit la longueur d'onde et elle devient donc plus attractive que la méthode *WMS* dans l'infrarouge moyen, surtout lorsque des lasers puissants sont disponibles.

Références du chapitre 5

- [1] P.L. Meyer, M.W. Sigrist, "Atmospheric pollution monitoring using CO₂-laser photoacoustic spectroscopy and other techniques", *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 61, No. 7, pp 1779-1807, 1990
- [2] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York (1980)
- [3] A.G. Bell, *Philos. Mag.*, Vol. 11, No. 5, p 510, 1881
- [4] M.L. Viengerov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, Vol. 19, p 687, 1938
- [5] P. Repond, M.W. Sigrist, "Photoacoustic spectroscopy on trace gases with continuously tunable CO₂ laser", *Appl. Optics*, Vol. 35, No. 21, pp 4065-4085, 1996
- [6] R.A. Rooth, A.J.L. Verhage, L.W. Wouters, "Photoacoustic measurement of ammonia in the atmosphere: influence of water vapor and carbon dioxide", *Appl. Optics*, Vol. 29, No. 25, pp 3643-3653, 1990
- [7] A.C. Tam, dans *Ultrasensitive laser spectroscopy*, édité par D.S. Kliger, Academic Press, New-York (1983), Chap. 1, pp 1-108
- [8] A. Miklos, S. Schäfer, P. Hess, "Photoacoustic spectroscopy, Theory", dans *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*, édité par J.C. Lindon, G.E. Tranter et J.L. Homes, Academic Press, San Diego (2000), pp 1815-1822
- [9] A. Miklos, P. Hess, Z. Bozoki, "Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology", *Rev. Scient. Instr.*, Vol. 72, No. 4, pp 1937-1955, 2001
- [10] J.P.M. Trusler, *Physical acoustics and metrology of fluids*, Adam Hilger, Bristol (1991)
- [11] A.C. Tam, "Applications of photoacoustic sensing techniques", *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 58, No. 2, pp 381-431, 1986
- [12] W. Faubel, dans *Life and Earth sciences*, édité par A. Mandelis et P. Hess, SPIE, Bellingham Washington (1997), Chap. 8, pp 289-328
- [13] W.B. Jackson, N.M. Amer, A.C. Boccara, D. Fournier, "Photothermal deflection spectroscopy and detection", *Appl. Optics*, Vol. 20, No. 8, pp 1333-1344, 1981
- [14] J. Stone, "Measurement of the absorption of light in low-loss liquids", *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 62, No. 3, pp 327-333, 1972
- [15] L.B. Kreuzer, dans *Optoacoustic spectroscopy and detection*, édité par Y.-H. Pao, Academic Press, New-York (1977), Chap. 1, pp 1-25

- [16] C.F. Dewey, dans *Optoacoustic spectroscopy and detection*, édité par Y.-H. Pao, Academic Press, New-York (1977), Chap. 3, pp 47-77
- [17] M. Nägele, M.W. Sigrist, "Mobile laser spectrometer with novel resonant multipass photoacoustic cell for trace-gas sensing", *Appl. Phys. B*, Vol. 70, No. 6, pp 895-901, 2000
- [18] F.J.M. Harren, F.G.C. Bijnen, J. Reuss, L.A.C.J. Voesenek, C.W.P.M. Blom, "Sensitive intracavity photoacoustic measurement with a CO₂ waveguide laser", *Appl. Phys. B*, Vol. 50, pp 137-144, 1990
- [19] Z. Bozoki, J. Sneider, G. Szabo, A. Miklos, M. Serenyi, G. Nagy, M. Feher, "Intracavity photoacoustic gas detection with an external cavity diode laser", *Appl. Phys. B*, Vol. 63, pp 399-401, 1996
- [20] M.J. Kavaya, J.S. Margolis, M.S. Shumate, "Optoacoustic detection using Stark modulation", *Appl. Optics*, Vol. 18, No. 5, pp 2602-2606, 1979
- [21] A. Thöny, M.W. Sigrist, "Novel photoacoustic Stark cell", *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 66, No. 1, pp 227-231, 1995
- [22] A.J.L. Verhaage, R.U. Rooth, L.W. Wouters, "Laser Stark spectrometer for the measurement of ammonia in flue gas", *Appl. Optics*, Vol. 32, No. 30, pp 5856-5866, 1993
- [23] H. Sauren, T. Regts, C. van Asselt, D. Bicanic, "Simplifying the laser photacoustic trace detection of ammonia by effective suppression of water vapor and of carbon dioxide as the major absorbing atmospheric constituents", *Environ. Techn.*, Vol. 12, pp 719-724, 1991
- [24] H. Sauren, D. Bicanic, C. van Asselt, "Photoacoustic detection of ammonia at the sum and difference sidebands of the modulating laser and Stark electric fields", *Infrared Phys.*, Vol. 31, No. 5, pp 475-484, 1991
- [25] P. Werle, S. Lechner, "Stark-modulation-enhanced FM-spectroscopy", *Spectrochimica Acta Part A*, Vol. 55, pp 1941-1955, 1999
- [26] A. Miklos, Z. Bozoki, Y. Jiang, M. Feher, "Experimental and theoretical investigation of photoacoustic signal generation by wavelength-modulated diode lasers", *Appl. Phys. B*, Vol. 58, pp 483-492, 1994
- [27] R.D. Kamm, "Detection of weakly absorbing gases using a resonant optoacoustic method", *J. Appl. Phys.*, Vol. 47, No. 8, pp 3550-3558, 1976
- [28] P.M. Morse, K.U. Ingard, *Theoretical acoustics*, McGraw-Hill, New-York (1968)
- [29] I.S. Gradshteyn, I.M. Ryzhik, *Tables of integrals, series and products*, Academic Press, San Diego (1996)
- [30] J.B. Mehl, M.R. Moldover, "Precision acoustic measurements with a spherical resonator: Ar and C₂H₄", *J. Chem. Phys.*, Vol. 74, No. 7, pp 4062-4077, 1981

- [31] A. Karbach, P. Hess, "High precision acoustic spectroscopy by laser excitation of resonator modes", *J. Chem. Phys.*, Vol. 83, No. 1, pp 1075-1084, 1985
- [32] C. Brand, A. Winkler, P. Hess, A. Miklos, Z. Bozoki, J. Sneider, "Pulsed-laser excitation of acoustic modes in open high-Q photoacoustic resonators for trace gas monitoring: results for C₂H₄", *Appl. Optics.*, Vol. 34, No. 18, pp 3257-3266, 1995
- [33] G.Z. Angeli, Z. Bozoki, A. Miklos, A. Lörincz, A. Thöny, M.W. Sigrist, "Design and characterization of a windowless resonant photoacoustic chamber equipped with resonance locking circuitry", *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 62, No. 3, pp 810-813, 1991
- [34] Miklos, Lörincz, "Windowless resonant acoustic chamber for laser-photoacoustic applications", *Appl. Phys. B.*, Vol. 48, pp 213-218, 1989
- [35] G.R. Long, S.E. Bialkowski, "Saturation effects in gas-phase photothermal deflection spectrophotometry", *Anal. Chem.*, Vol. 57, No. 10, pp 1079-1083, 1985
- [36] L.Y. Hao, J.-X. Han, Q. Shi, J.-H. Zhang, J.-J. Zheng, Q.-S. Zhu, "A highly sensitive photoacoustic spectrometer for near infrared overtone", *Rev. Scient. Instr.*, Vol. 71, No. 5, pp 1975-1980, 2000
- [37] P. Werle, F. Slemr, M. Gehrtz, C. Bräuchle, "Quantum-limited FM-spectroscopy with a lead-salt diode laser", *Appl. Phys. B*, Vol. 49, pp. 99-108, 1989

Chapitre 6.

LASERS A CASCADE QUANTIQUE POUR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

6.1. Introduction

Les résultats présentés dans les chapitres 4 et 5 ont démontré les excellentes propriétés des lasers à semi-conducteurs émettant dans l'infrarouge proche ($\lambda < 2 \mu\text{m}$) pour la mesure de traces de gaz. Les sensibilités obtenues sont de l'ordre de $0.4 \text{ ppm} \cdot \text{m}$ de CO_2 à $\lambda = 2004 \text{ nm}$ pour la méthode *WMS* et de 55 ppm pour la spectroscopie photoacoustique. Pour pouvoir détecter des concentrations plus faibles, plusieurs solutions peuvent être envisagées. Quelques-unes ont été mentionnées dans le §5.7.2, comme l'utilisation de cellules multipass en spectroscopie en transmission ou de lasers de grande puissance pour la méthode photoacoustique. Mais une autre possibilité consiste à utiliser des raies d'absorption plus intenses. Ceci peut se faire en travaillant à plus haute longueur d'onde, dans l'infrarouge moyen ($3\text{-}10 \mu\text{m}$), où se trouvent les transitions fondamentales de vibration de la plupart des substances d'intérêt. Ces transitions sont plusieurs ordres de grandeur supérieures aux transitions harmoniques situées dans l'infrarouge proche (voir par exemple les Figures 1.14 et 1.15). Pour le CO_2 , un gain de sensibilité d'un facteur 220 peut être envisagé en passant de $2.0 \mu\text{m}$ à $14.98 \mu\text{m}$ et même de 2600 à $4.23 \mu\text{m}$, ce qui devrait abaisser le seuil de détection en-dessous du ppb sur une longueur d'interaction de 1 m .

Cependant, un inconvénient majeur survient pour la mesure de traces de gaz dans l'infrarouge moyen. Il s'agit des faibles performances offertes par les sources et les détecteurs. Les détecteurs utilisés dans cette plage spectrale sont en HgCdTe. Ils doivent généralement être refroidis, soit par un élément Peltier pour des températures de fonctionnement de -40°C à -60°C , soit à l'azote liquide ($T = 77\text{ K}$), afin d'améliorer leur rapport signal sur bruit. Malgré ce refroidissement, ils présentent une détectivité plusieurs ordres de grandeur inférieure aux détecteurs dans le proche infrarouge. Au niveau des sources, les seuls lasers à semi-conducteur disponibles dans cette plage spectrale jusqu'à ces dernières années étaient les lasers à sels de plomb (PbS, PbSe). Or ceux-ci présentent plusieurs inconvénients pour la réalisation de capteurs de traces de gaz. Tout d'abord, ils nécessitent un refroidissement cryogénique [1], ce qui est peu acceptable au niveau d'un capteur. En plus, ils ne délivrent que quelques centaines de μW de puissance et aucune structure DFB n'a été réalisée pour ce type de lasers. Ils n'existent donc qu'en cavités Fabry-Perot et présentent généralement un spectre multimode peu compatible avec la mesure de traces de gaz.

La situation au niveau des sources lasers dans l'infrarouge moyen a cependant évolué ces dernières années, suite à l'invention d'un nouveau type de lasers présentant un grand potentiel pour la spectroscopie infrarouge. Il s'agit des lasers à cascade quantique ("*Quantum Cascade Lasers*" ou lasers QC). L'arrivée de ces lasers comble en effet un manque important au niveau des sources infrarouges et ouvre de nouvelles perspectives pour la spectroscopie. Leurs caractéristiques (puissance, température de fonctionnement) sont prometteuses pour la réalisation de capteurs extrêmement sensibles et sélectifs.

Ce chapitre est consacré à l'utilisation de ces lasers pour la mesure de traces de gaz. Leur principe de fonctionnement est tout d'abord expliqué (§6.2), puis une caractérisation générale de leurs propriétés optiques est présentée dans le cas d'un laser de type Fabry-Perot (§6.3.1) et DFB (§6.3.2). Finalement, des mesures spectroscopiques obtenues avec ces lasers sont présentées dans la dernière partie de ce chapitre (§6.4).

6.2. Les lasers à cascade quantique

Les lasers à cascade quantique ont été inventés au Bell Labs (USA) en 1994 [2]. Ce sont des lasers à semi-conducteur, mais qui sont basés sur un principe fondamentalement différent des lasers à semi-conducteur traditionnels (diodes

lasers). Leur principe de fonctionnement est expliqué ci-dessous, puis leurs propriétés principales sont énumérées.

6.2.1. Principe

Dans un laser à semi-conducteur traditionnel, une transition radiative se produit lorsqu'un électron de la bande de conduction se recombine avec un trou de la bande de valence (voir la Figure 6.1(a)). Il s'agit donc d'une transition interbande, pour laquelle la longueur d'onde d'émission est entièrement déterminée par le gap d'énergie E_g du matériau utilisé

$$\lambda = hc/E_g . \quad (6.1)$$

Lors de ce processus, au maximum un photon est émis par électron injecté dans la zone active. La puissance d'émission par face du laser vaut [4]

$$P = \frac{\eta}{2} \frac{hc}{\lambda} \frac{i - i_s}{e} , \quad (6.2)$$

où i est le courant d'injection, i_s le courant de seuil, e la charge de l'électron et η est un facteur qui dépend des propriétés de la cavité optique, telles que les pertes internes et la réflectivité des faces. L'expression (6.2) illustre une première difficultés pour la réalisation de lasers dans l'infrarouge moyen. La puissance d'émission décroît en effet lorsque la longueur d'onde augmente. En considérant des valeurs de i_s et de η identiques, une perte de puissance d'un ordre de grandeur apparaît entre des lasers émettant à 1 μm et à 10 μm .

D'après (6.1), différents matériaux doivent être utilisés selon la plage spectrale considérée. Ils ont été décrits dans le §2.2. Pour l'infrarouge proche, des matériaux très bien maîtrisés au point de vue technologique (GaAs, InP) sont disponibles, ce qui permet la fabrication de lasers d'excellente qualité (faibles pertes optiques dans la cavité, température de fonctionnement élevée). Par contre, des matériaux de gap d'énergie beaucoup plus petit sont nécessaires dans l'infrarouge moyen (PbS, PbSe). Ils sont nettement plus difficiles à fabriquer et présentent des pertes optiques élevées. Ceci diminue considérablement le facteur η de l'expression (6.2) et par conséquent les puissances d'émission atteignables. Les lasers basés sur ces matériaux doivent donc être refroidis à l'azote liquide ($T = 77 \text{ K}$) et émettent généralement des puissances de l'ordre de quelques centaines de μW seulement.

Les lasers à cascade quantique ont par contre l'avantage de pouvoir être fabriqués avec les matériaux traditionnellement utilisés pour les diodes lasers dans l'infrarouge proche, tout en émettant à des longueurs d'onde nettement supérieures. Ceci est rendu possible grâce à leur principe de fonctionnement fondamentalement différent.

Ils sont en effet constitués de structures semi-conductrices extrêmement fines, fabriquées à partir d'épitaxie par jet moléculaire et agissant comme des puits quantiques et des barrières de potentiel pour les électrons. Une structure typique de la zone active, constituée de trois puits de potentiel, est illustrée dans la Figure 6.1(b). Cette structure fut la première proposée pour un laser QC [2]. Depuis, plusieurs autres ont été réalisées [3], parmi lesquelles on trouve notamment des zones actives constituées de deux ou même un seul puit quantique ou formées d'un super-réseau. Dans de telles configurations, l'énergie des électrons ne forme plus une bande continue, mais se subdivise en niveaux discrets, dont les valeurs ne dépendent que de la géométrie de la structure (largeur et profondeur des puits de potentiel). Une transition radiative a lieu entre deux de ces sous-niveaux. On parle de *transition entre sous-bandes*. La longueur d'onde d'émission ne dépend ainsi pas directement du gap d'énergie du matériau utilisé, mais plutôt de l'épaisseur des couches formant la structure quantique, qui peut être calculée et fabriquée pour obtenir la longueur d'onde désirée. Ainsi des lasers peuvent être produits à partir du même matériau pour émettre à n'importe quelle longueur d'onde dans l'infrarouge (typiquement entre 3.5 μm et plus de 20 μm).

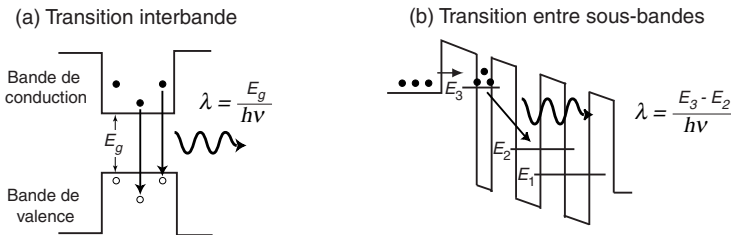


Fig. 6.1 Principe de fonctionnement d'un laser semi-conducteur conventionnel et d'un laser à cascade : (a) dans un laser conventionnel, il y a une recombinaison électron-trou (transition interbande) ; (b) dans un laser QC, les électrons effectuent une transition entre des sous-niveaux de la bande de conduction (transition entre sous-bandes).

Une autre caractéristique des lasers à cascade quantique est que seul un type de porteurs de charge participe à la transition radiative (les électrons), contrairement aux diodes lasers traditionnelles pour lesquelles l'émission d'un photon est due à une recombinaison électron-trou dans la zone active. Pour cette raison, les lasers à cascade quantique sont des lasers à semi-conducteur unipolaires. Après une transition, les électrons se trouvent toujours dans la bande de conduction, puisque l'énergie des photons émis est faible. Ils peuvent donc être recyclés de façon à émettre d'autres photons ultérieurement dans d'autres zones actives du laser. Ce

dernier est ainsi composé d'un grand nombre d'étages identiques, comprenant chacun une zone active où sont émis les photons et une zone de recyclage des électrons [4]. A la sortie d'une zone de recyclage, les électrons sont ré-injectés vers la zone active suivante par effet tunnel résonant (voir la Figure 6.2). Un électron peut ainsi émettre un photon à chaque étape, d'où une émission en cascade qui a donné son nom à ce type de lasers. Chaque électron émet donc un nombre moyen \mathcal{N} de photons, où \mathcal{N} représente le nombre d'étages de la structure, qui est généralement compris entre 25 et 75 [4]. La puissance d'émission est ainsi amplifiée du facteur \mathcal{N} par rapport au cas d'une diode laser

$$P = \mathcal{N} \frac{\eta}{2} \frac{hc}{\lambda} \frac{i - i_s}{e} . \quad (6.3)$$

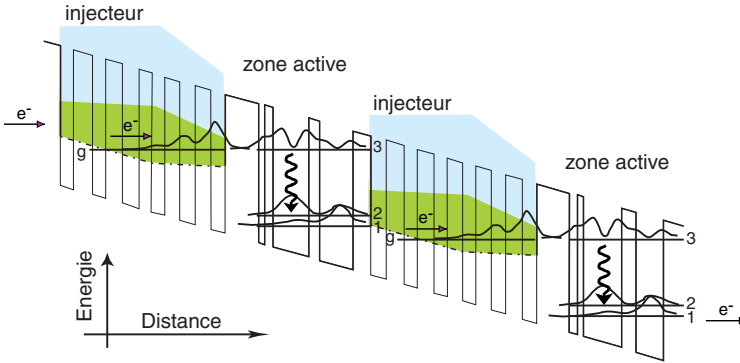


Fig. 6.2 Diagramme d'énergie schématisant une partie d'un laser QC selon [6]. Deux étages sont représentés, contenant chacun une zone active et un injecteur. Les fonctions d'onde de chaque état sont représentées et la transition laser est indiquée par un flèche verticale.

De plus, les matériaux à large gap d'énergie utilisés dans les lasers QC supportent des densités de courant beaucoup plus élevées que les lasers traditionnels basés sur des matériaux de gap plus étroit. Associé à l'effet de l'émission en cascade, ceci résulte en une puissance d'émission beaucoup plus élevée dans les lasers QC que dans les lasers traditionnels à sels de plomb. Cependant, cette structure en cascade requiert des courants de seuil élevé, de l'ordre de plusieurs ampères. Associé à la tension de polarisation du laser, de l'ordre de 10 volts, ce courant provoquerait une dissipation thermique par effet Joule de plusieurs watts dans le laser. Ce dernier ne peut le supporter, car l'échauffement subi le détruirait. Pour cette raison, les lasers QC ne peuvent fonctionner en mode continu qu'à basse température pour l'instant,

bien que dans le futur un fonctionnement en continu à température quasi-ambiante (refroidissement par élément Peltier) soit attendue [5]. Les lasers QC fonctionnent déjà actuellement à température quasi-ambiante, mais uniquement en mode pulsé. Ils constituent de ce fait les seuls lasers à semi-conducteur émettant dans l'infrarouge moyen à température ambiante, ce qui offre de nombreux avantages pour la réalisation de capteurs de gaz.

6.2.2. Performances

Les principales performances atteintes par des lasers QC à ce jour sont énumérées ci-dessous :

- *Température de fonctionnement*: à cause de leur courant de seuil élevé, les lasers QC subissent une dissipation thermique importante. Ceci empêche leur fonctionnement en mode continu à température ambiante et ils doivent par conséquent être utilisés en régime pulsé, avec une largeur d'impulsion de quelques dizaines à quelques centaines de nanosecondes. Le taux de répétition des impulsions est limité à quelques pour-cents, mais des valeurs de l'ordre de 15% à une température de 20°C ont été atteintes pour des lasers de faible résistance thermique [7]. Il est néanmoins possible de faire fonctionner des lasers QC en mode continu, mais ceci requiert une température de fonctionnement basse. Alors qu'un refroidissement à l'azote liquide ($T = -196^{\circ}\text{C}$) était encore nécessaire il y a quelques années, de rapides progrès ont été réalisés, puisqu'un laser fonctionnant en continu avec un refroidissement par élément Peltier ($T = -30^{\circ}\text{C}$) a déjà été obtenu [8]. Tout dernièrement, le premier laser QC fonctionnant à température ambiante en mode continu a été annoncé [9].
- *Plage spectrale*: à ce jour, des lasers QC ont été réalisés en technologie InGaAs/InAlAs et AlGaAs/GaAs. Les longueurs d'onde obtenues couvrent une plage spectrale comprise entre 3.4 et 19 μm [4]. La réalisation de structures DFB est possible, ce qui permet d'obtenir des lasers monomodes et accordables de façon continue [10].
- *Puissance*: grâce au phénomène d'émission en cascade, de hautes puissances optiques peuvent être atteintes par les lasers QC. Des valeurs de 200 mW en mode continu à la température de l'azote liquide [4] et de 15 mW de puissance moyenne en mode pulsé à température ambiante [11] ont par exemple été démontrées. Ces puissances, associées aux autres propriétés des lasers QC (pureté spectrale, accordabilité, fonctionnement à température

ambiante), rendent ces lasers très intéressants pour la spectroscopie infrarouge et en particulier pour la technique photoacoustique.

6.3. Caractérisation des propriétés des lasers QC

Afin d'évaluer le potentiel des lasers QC pour la réalisation de capteur de traces de gaz, leurs propriétés optiques principales (puissance d'émission, spectre, divergence) ont été caractérisées expérimentalement. Cette étude est présentée tout d'abord pour un laser de type Fabry-Perot (§6.3.1), puis pour un laser DFB (§6.3.2), fonctionnant tous deux à température quasi-ambiante.

6.3.1. Caractérisation d'un laser QC de type Fabry-Perot

Plusieurs lasers QC de type Fabry-Perot, fabriqués à l'université de Neuchâtel, ont été caractérisés au niveau de leurs propriétés optiques. Ces lasers, émettant aux alentours de $\lambda = 10.2 \mu\text{m}$, ont été placés dans un boîtier hermétique et refroidis à l'aide d'un élément Peltier à double-étage. Un générateur d'impulsions a fourni le courant d'alimentation du laser. Afin d'éviter un échauffement trop important du laser, des impulsions de courant très courtes doivent être générées, de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanosecondes. L'influence de l'amplitude, de la largeur et du taux de répétition des impulsions sur les propriétés de l'émission des lasers a été analysée.

a) Puissance d'émission

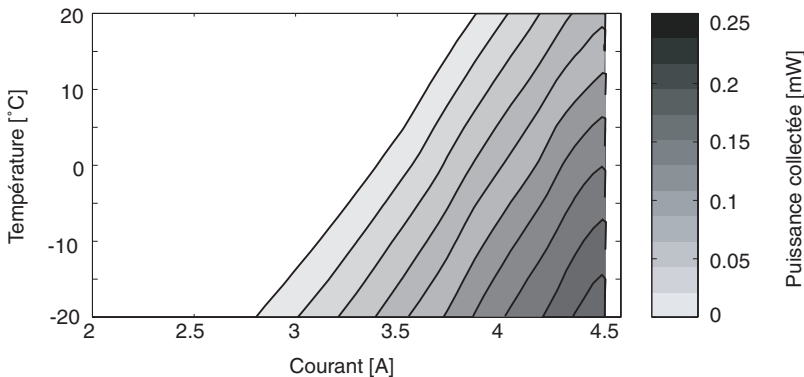


Fig. 6.3 Variation de la puissance moyenne collectée à la sortie du laser en fonction de la température et de l'amplitude des impulsions de courant. La largeur des impulsions est de 60 ns et le taux de répétition de 1%.

Un détecteur rapide en HgCdTe, refroidis par un élément Peltier, a été utilisé pour la mesure de la puissance d'émission du laser. Pour cela, le faisceau a été focalisé sur le détecteur à l'aide de lentilles en ZnSe munies de couches anti-réflexion. A cause de la divergence élevée de l'émission des lasers QC et de l'absence de couche anti-reflet sur la fenêtre de sortie du boîtier, moins de 50% de la puissance totale est détectée. La Figure 6.3 représente la variation de la puissance collectée en fonction de la température du laser et de l'amplitude des impulsions de courant.

La puissance moyenne augmente avec la température et le courant, mais seulement jusqu'à un certain courant ($i_{crit} \cong 4.5$ A), au-dessus duquel une chute brutale de la puissance se produit. Ce comportement a déjà été observé et discuté dans la littérature [12]. Il est dû à la chute de l'efficacité d'injection des électrons dans le niveau d'énergie supérieur de la zone active, qui résulte d'un désalignement des niveaux de la structure et qui se manifeste par une résistance différentielle négative [13]. La structure est en effet composée d'une série de zones actives et d'injecteurs alternés. Chaque zone d'injection joue le rôle d'un réservoir d'électrons, qui sont ensuite réinjectés dans la zone active suivante. Afin d'optimiser l'efficacité de ce processus, les injecteurs sont construits de façon à ce que leur niveau fondamental soit aligné avec l'état excité de la zone active lorsqu'une tension de polarisation appropriée est appliquée. Dans ce cas, l'injection des électrons dans la zone active se fait par effet tunnel résonant. Cependant, la position des niveaux d'énergie dépend de la tension appliquée. Au-dessus d'une certaine valeur, un désalignement apparaît entre le niveau fondamental de la zone d'injection et le niveau supérieur de la transition laser, ce qui atténue l'effet tunnel résonant et diminue l'efficacité d'injection. La puissance d'émission du laser décroît en conséquence. Cette explication est confirmée par l'observation des courbes courant-tension et courant-puissance d'émission du laser, représentées sur la Figure 6.4(a), qui montrent que la chute de la puissance d'émission apparaît simultanément avec une forte augmentation de la tension sur le laser, qui est une conséquence du désalignement des niveaux d'énergie et de l'apparition d'une résistance différentielle négative.

L'évolution temporelle des impulsions optiques émises par le laser est représentée dans la Figure 6.4(b). Les impulsions augmentent avec le courant, jusqu'à ce que la valeur critique soit atteinte. Au-dessus de celle-ci, la puissance optique diminue, principalement dans la zone centrale de l'impulsion. Cette diminution devient plus importante lorsque la tension sur le laser augmente. Par contre, la puissance optique reste élevée au début et à la fin de l'impulsion, ce qui semble indiquer que la diminution de l'effet tunnel résonant n'a pas lieu durant toute la durée de

l'impulsion, mais dans sa partie centrale uniquement. Pour cette raison, son influence est moins marquée pour de faibles largeurs d'impulsions que pour des grandes.

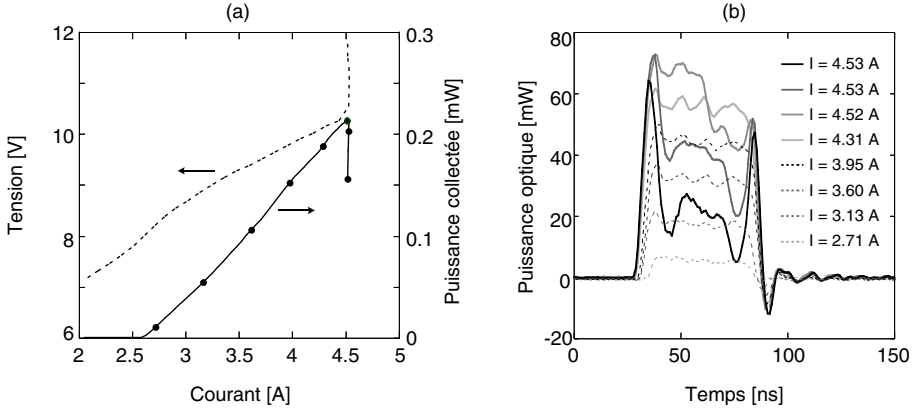


Fig. 6.4 (a) Courbe courant-tension (en traitillé) et courant-puissance optique (en noir) du laser QC. La température est de -20°C , la durée des impulsions de 60 ns et le taux de répétition de 1%. (b) Impulsions optiques émises par le laser à différents courants, indiqués par des points sur la courbe (a).

Le courant de seuil i_s et l'efficacité différentielle dP/di ont été déterminés à partir des résultats de la Figure 6.3. L'évolution du courant de seuil en fonction de la température, illustrée sur la Figure 6.5, a permis de déterminer la température caractéristique T_0 du laser, donnée par la dépendance exponentielle habituelle

$$i_s = i_0 \exp(T/T_0) . \quad (6.4)$$

Une valeur $T_0 = 112 \text{ K}$ a été obtenue. A partir de ce résultat, l'influence du taux de répétition δ des impulsions sur la puissance optique émise a été estimée par un modèle théorique simple du laser [7]. On considère que l'échauffement du laser est décrit par une résistance thermique R_{th} , de façon à ce que la température de la zone active, T_{act} , soit donnée par

$$T_{act} = T_{sup} + R_{th}UI\delta , \quad (6.5)$$

où T_{sup} est la température du support et

$$P = R_{th}UI\delta , \quad (6.6)$$

est la puissance dissipée par effet Joule, U et I étant respectivement la tension et le courant aux bornes du laser.

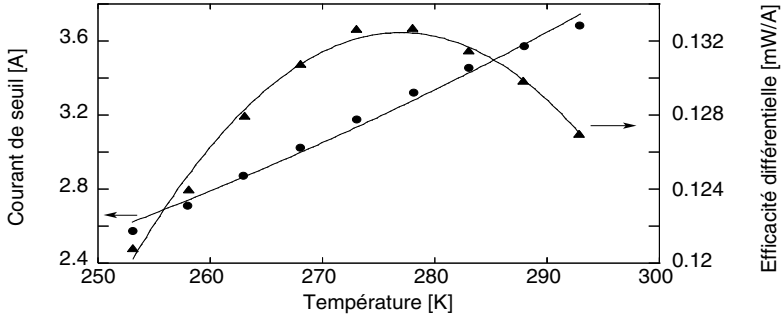


Fig. 6.5 Evolution du courant de seuil (cercles noirs) et de l'efficacité différentielle (triangles noirs) en fonction de la température du laser. Les points représentent des mesures expérimentales et les courbes sont le résultat de fits.

En utilisant les données de la Figure 6.5 de la dépendance du courant de seuil et de l'efficacité différentielle en fonction de la température, la résistance thermique du laser peut être déterminée: $R_{th} = 12.5 \text{ K/W}$. Ceci implique que la température de la zone active est environ 5°C supérieure à celle du support lorsque le taux de répétition est de 1%. Cette valeur de R_{th} obtenue est en accord avec d'autres résultats publiés dans la littérature sur des lasers QC utilisant une structure similaire [7]. La variation de la puissance d'émission en fonction du courant et du taux de répétition des impulsions a été calculée à partir de la résistance thermique obtenue. Elle est comparée dans la Figure 6.6 avec les courbes mesurées. Un très bon accord est obtenu, ce qui confirme la valeur de la résistance thermique déterminée.

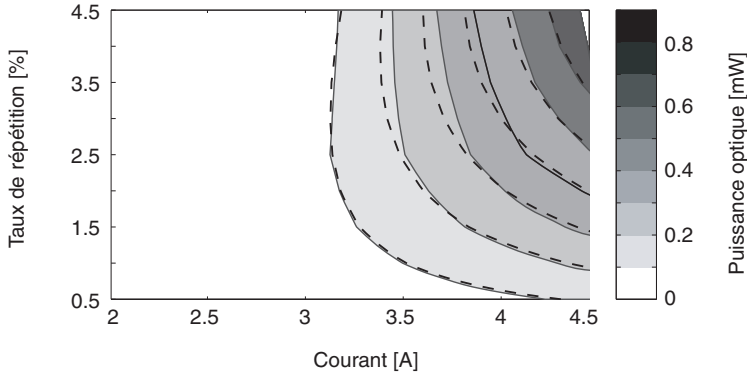


Fig. 6.6 Puissance moyenne du laser QC en fonction de l'amplitude et du taux de répétition des impulsions de courant. La température du laser est de -20°C et la largeur des impulsions de 60 ns. Les courbes noires représentent les mesures expérimentales et celles en traitillé proviennent du modèle thermique du laser.

b) Divergence du faisceau

La distribution spatiale du faisceau d'émission d'un laser QC a été mesurée à plusieurs distances du laser à l'aide d'un détecteur de petite surface (250 μm), placé sur un moteur pas-à-pas. Le profil d'intensité est obtenu par la mesure de la puissance détectée en fonction de la position du détecteur. Une approximation des points de mesure par une distribution lorentzienne détermine le diamètre du faisceau et sa divergence. Une distribution lorentzienne est considérée, car elle fournit de meilleurs résultats qu'une distribution gaussienne. Ceci provient de la structure en guide d'onde du laser, utilisée pour augmenter le confinement optique et réduire les pertes. Les queues de la distribution du mode fondamental du guide décroissent de façon exponentielle, ce qui résulte en une distribution lorentzienne dans le champ lointain. La Figure 6.7 montre l'élargissement du profil d'intensité dans le plan horizontal en fonction de l'éloignement du laser. A partir de ces résultats, l'angle de divergence du faisceau est déduit. La valeur obtenue est indiquée dans le Tableau 6.1 avec celle de la divergence verticale, déterminée façon analogue.

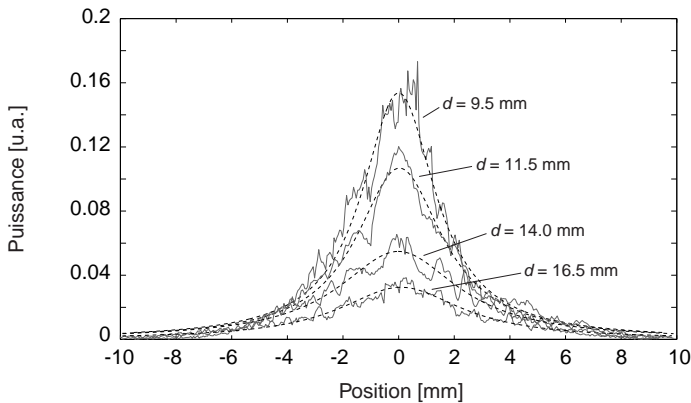


Fig. 6.7 Distribution horizontale du faisceau à différentes distances d du laser.

Direction	Angle de divergence
Horizontale	$\theta_{\parallel} = 19^{\circ}$
Verticale	$\theta_{\perp} = 32^{\circ}$

Tableau 6.1 Angles de divergence du faisceau du laser QC dans les deux directions. Les valeurs indiquées correspondent aux angles totaux à mi-hauteur de la distribution d'intensité.

c) Spectre

Les lasers QC de type Fabry-Perot sont généralement fortement multimodes lorsqu'ils sont utilisés en mode pulsé. Par contre, ils présentent un spectre quasi-monomode en fonctionnement continu à basse température [14-14]. Le fait de les pulser est donc à l'origine de leur élargissement spectral. Afin d'en identifier la cause, une analyse combinée des caractéristiques temporelles et spectrales des impulsions optiques a été réalisée. Pour cela, un monochromateur a été utilisé en tant que filtre pour sélectionner quelques composantes dans le spectre du laser. Les impulsions optiques correspondant à des intervalles spectraux de 20 nm (soit 1.9 cm^{-1}), centrés en différentes positions du spectre, ont été mesurées et comparées avec l'impulsion optique non filtrée, c'est-à-dire celle contenant toutes les composantes spectrales. Cette analyse est présentée dans la Figure 6.8 pour trois courants d'alimentation différents du laser. Les deux premiers sont inférieurs à la valeur de saturation et le dernier supérieur. Les spectres correspondant sont également illustrés. Ils présentent une structure particulière, puisque seuls quelques modes de la cavité Fabry-Perot sont émis, entre lesquels plusieurs autres sont absents. Cet effet a déjà été observé dans des lasers QC Fabry-Perot et semble être dû à la présence de défauts dans la structure du guide d'onde, qui produisent des pertes différentes pour les modes longitudinaux du laser [16].

On constate sur la Figure 6.8 que les différentes composantes spectrales ne sont pas réparties uniformément dans l'impulsion optique. La raie de plus grande longueur d'onde (raie 1) apparaît fortement dans les dix premières nanosecondes de l'impulsion, puis elle diminue rapidement et disparaît même à haut courant. Par contre, les autres longueurs d'onde émises apparaissent plus tard, mais restent présentes jusqu'à la fin de l'impulsion. Ces résultats semblent indiquer que les grandes longueurs d'onde sont émises durant le temps de montée de l'impulsion de courant, qui n'est pas instantané comme le montre la Figure 6.8. Un comportement spécial est également observé lorsque l'efficacité de l'effet tunnel résonant diminue ($I_3 = 4.52 \text{ A}$). Dans ce cas, une nouvelle longueur d'onde est émise (raie 5). Cette raie est absente au début de l'impulsion, lorsque la puissance optique émise est maximale. Elle apparaît un peu plus tard, dans la partie de l'impulsion où la puissance optique diminue à cause de l'effet de résistance différentielle négative. A cet instant, toutes les autres raies émises disparaissent et seule la raie 5 reste présente jusqu'au terme de l'impulsion. L'apparition de cette longueur d'onde dans le spectre du laser est donc liée au désalignement des niveaux d'énergie de la structure. Des résultats similaires ont été obtenus pour des durées d'impulsions plus courtes (30 ns) ou plus longues (100 ns).

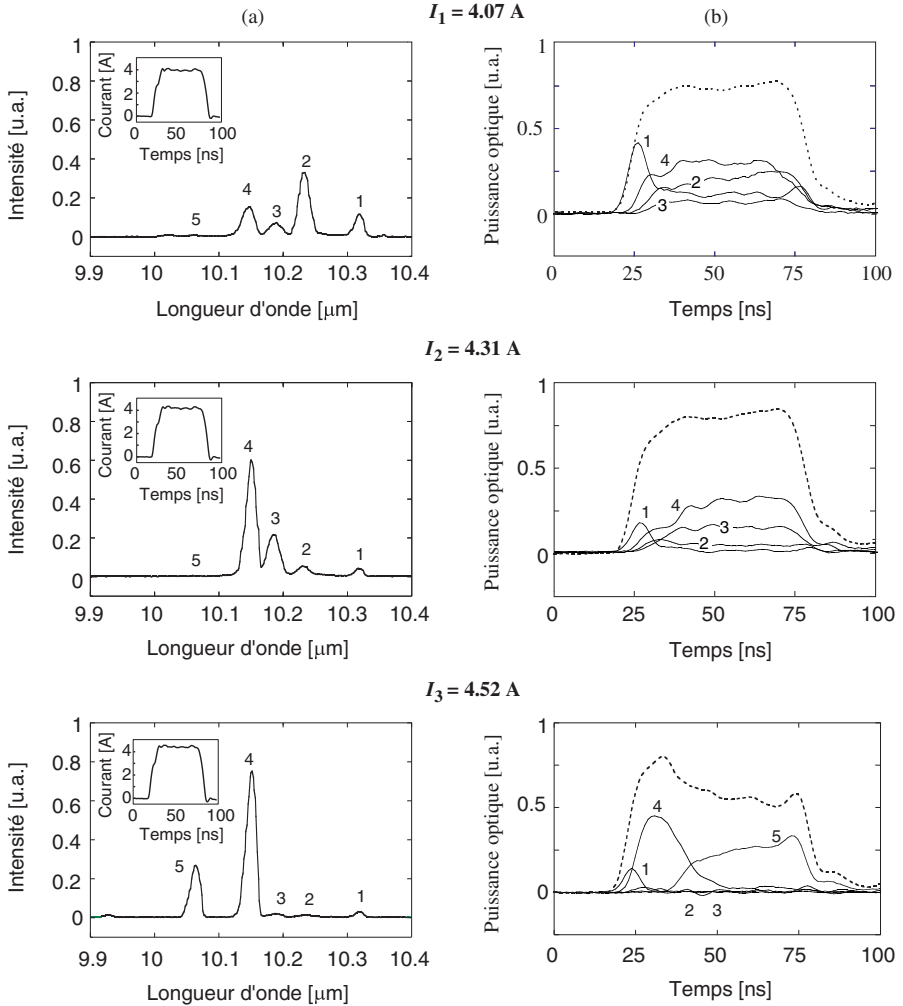


Fig. 6.8 (a) Spectre du laser QC mesuré avec un monochromateur. La durée des impulsions est de 60 ns et le taux de répétition de 1%. Les cinq pics principaux observés sont numérotés de 1 à 5. (b) Impulsions optiques filtrées pour les différentes composantes spectrales de (a). L'impulsion non filtrée, c'est-à-dire celle qui contient toutes les composantes spectrales, est indiquée en traitillé. Les mesures sont représentées pour trois courants différents ($I_1 = 4.07$ A, $I_2 = 4.31$ A et $I_3 = 4.52$ A) et les impulsions de courant correspondantes sont illustrées à l'intérieur des figures (a).

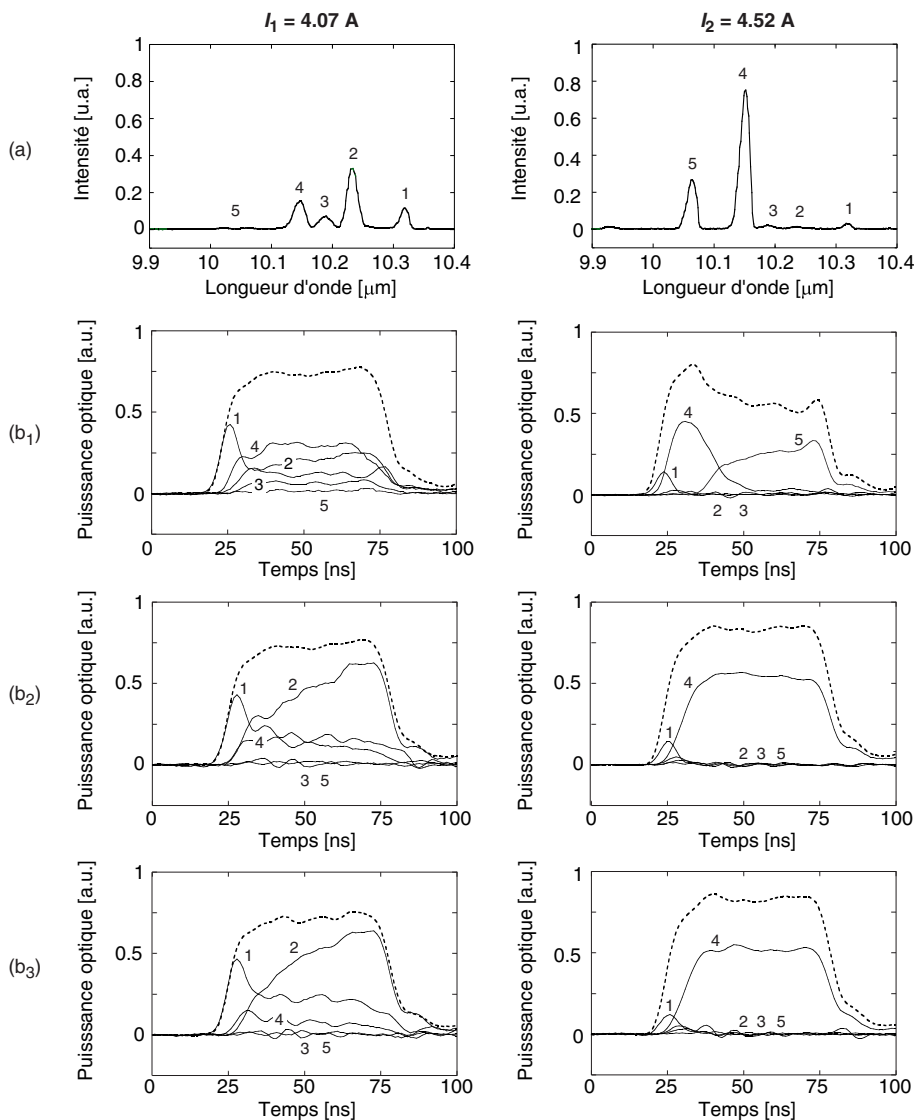


Fig. 6.9 (a) Spectre à basse résolution du laser QC mesuré avec un monochromateur. La durée des impulsions est de 60 ns et le taux de répétition de 1%. Les cinq pics principaux observés sont numérotés de 1 à 5. (b) Impulsions optiques filtrées pour les différentes composantes spectrales. Trois impulsions d'un cycle de modulation sont représentées : la première (b_1), celle du milieu (b_2) et la dernière (b_3). L'impulsion non filtrée, c'est-à-dire celle qui contient toutes les composantes spectrales, est indiquée en traitillé. Les mesures sont représentées pour deux courants différents ($I_1 = 4.07 \text{ A}$ et $I_2 = 4.52 \text{ A}$).

Un autre résultat intéressant a été obtenu lors de l'analyse temporelle et spectrale des impulsions optiques. A cause des faibles puissances en jeu, une modulation de l'intensité du laser et une détection synchrone ont été effectuées. La modulation s'est faite de manière directe sur le laser, en modulant le train d'impulsions produit par le générateur à une fréquence de 1 kHz. Avec cette modulation, une variation de la distribution des composantes spectrales dans les impulsions optiques a été observée au cours d'un cycle de modulation. Cet effet est illustré dans la Figure 6.9, qui montre trois impulsions optiques différentes durant un cycle de modulation (l'une au début du cycle, l'autre au milieu et la dernière à la fin). Les grandes longueurs d'onde deviennent plus intenses pour les impulsions situées à la fin du cycle. Les raies de courte longueur d'onde (pic 5), apparaissant à haut courant à cause du désalignement des niveaux d'énergie, ne sont présentes qu'au début du cycle et disparaissent par la suite. Ces effets sont provoqués par une diminution de l'amplitude des impulsions de courant durant un cycle de modulation, ce qui apparaît clairement sur la Figure 6.10. Cette décroissance est probablement due à une charge et une décharge incomplète des capacités du générateur d'impulsions, dont le but est de stocker l'énergie électrique et de la libérer rapidement pour générer les impulsions élevées nécessaires au fonctionnement du laser. Comme le courant varie durant un cycle de modulation, cela contribue à élargir le spectre du laser. Ce phénomène devient plus important lorsque le taux de répétition des impulsions augmente, ce qui explique la variation du spectre observée pour différents taux de répétition et illustrée dans la Figure 6.11.

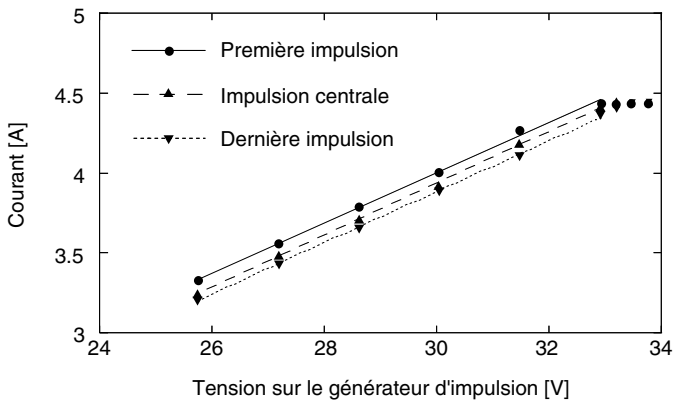


Fig. 6.10 Courant mesuré pour différentes impulsions d'un cycle de modulation en fonction de la tension appliquée au générateur d'impulsions. Le courant diminue entre le début du cycle et la fin.

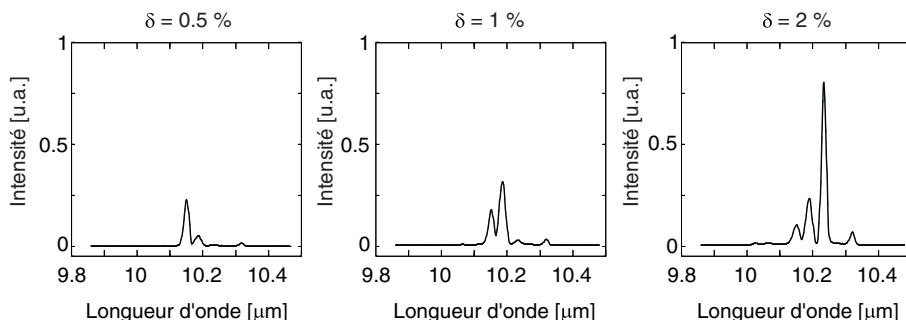


Fig. 6.11 Spectre du laser QC mesuré pour différents taux de répétition des impulsions à une température et un courant donné ($T = -19^\circ\text{C}$ et $I = 4.3$ A).

6.3.2. Caractérisation d'un laser QC de type DFB

Avant de présenter quelques mesures spectroscopiques réalisées avec un laser QC de type DFB, ses principales caractéristiques optiques sont exposées ci-dessous.

a) Accordabilité

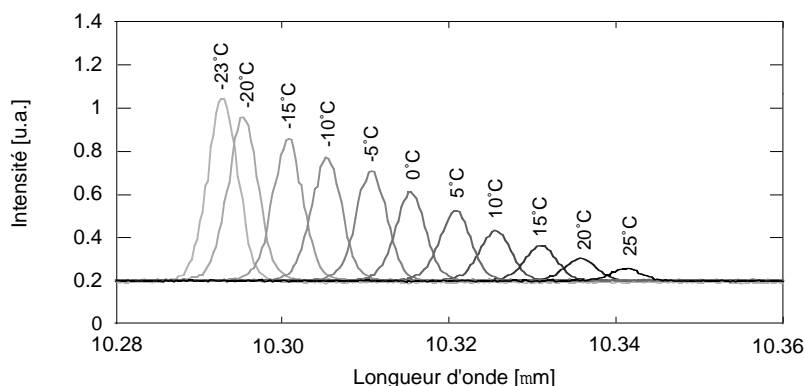


Fig. 6.12 Spectre du laser QC mesuré à différentes températures à l'aide d'un monochromateur. L'amplitude des impulsions de courant est de 5.2 A, leur durée de 30 ns et leur fréquence de répétition de 700 kHz.

La longueur d'onde d'un laser à cascade DFB peut être modifiée de façon continue en changeant la température du laser (réglage grossier) ou l'amplitude des impulsions de courant (réglage fin). La Figure 6.12 montre le déplacement de la raie d'émission du laser en fonction de la température, mesuré à l'aide d'un monochromateur. Une plage de plus de 4.5 cm^{-1} peut être couverte en changeant la

température d'une cinquantaine de degrés. A partir de la Figure 6.12, le coefficient d'accordabilité en température peut être extrait: $\Delta\tilde{\nu}/\Delta T = -0.095 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$.

Le coefficient d'accordabilité en fonction de l'amplitude des impulsions de courant a également été déterminé, $\Delta\tilde{\nu}/\Delta i = -0.191 \text{ cm}^{-1}/\text{A}$.

b) Divergence du faisceau

La divergence de l'émission du laser DFB a été mesurée de la même manière que pour le laser Fabry-Perot (voir le §6.3.1(b)). Un exemple du profil transversal du faisceau dans les deux directions est représenté dans la Figure 6.13. Contrairement aux résultats des lasers Fabry-Perot obtenus précédemment, pour lesquels la divergence était comparable dans les deux directions, l'émission du laser DFB est fortement asymétrique. La divergence mesurée (angle de divergence total à mi-hauteur de la distribution d'intensité) est de 18° dans le plan horizontal et de 61° dans le plan vertical. Cette divergence élevée rend faible l'efficacité de collimation du faisceau, ce qui se traduit par des pertes optiques importantes.

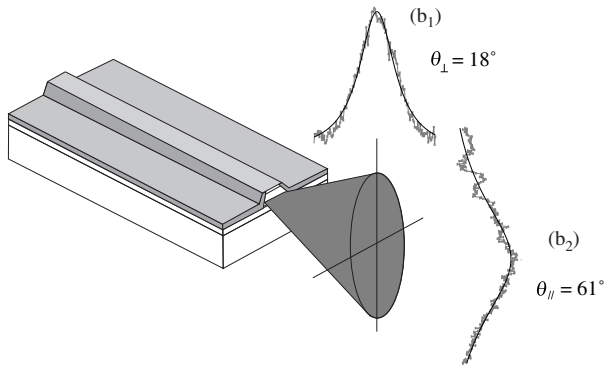


Fig. 6.13 Divergence de l'émission du laser QC DFB. (a) Représentation schématique. (b) Distribution spatiale du faisceau mesurée dans les directions horizontale (b₁) et verticale (b₂). Les points gris sont des mesures expérimentales et les courbes noires le résultat d'un fit.

6.4. Applications en spectroscopie

Des mesures spectroscopiques, effectuées avec le laser DFB dont les caractéristiques ont été présentées au §6.3.2, sont exposées ci-après. Elles ont été effectuées principalement sur l'éthylène (C_2H_4), qui présente plusieurs raies d'absorption dans la plage d'émission du laser. Deux catégories de mesures sont

présentées. De la spectroscopie en transmission, avec une détection optique à l'aide d'un photodétecteur, a été utilisée pour l'analyse des spectres d'absorption (§6.4.1). La spectroscopie photoacoustique a servi à la mesure de faibles concentrations de C_2H_4 (§6.4.2).

6.4.1. Spectroscopie en transmission avec un laser QC

La configuration expérimentale utilisée pour la spectroscopie en transmission est présentée dans la Figure 6.14. Le faisceau émis par le laser est collimé à l'aide de deux lentilles en ZnSe munies de couches anti-réflexion. Il traverse ensuite une cellule de gaz de longueur $L = 31.5$ cm, ayant deux fenêtres en ZnSe inclinées à l'angle de Brewster. Le faisceau est finalement focalisé sur un détecteur en HgCdTe, refroidi à une température de $-40^\circ C$ par un élément Peltier à double étage.

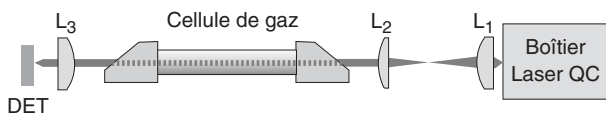


Fig. 6.14 Configuration expérimentale pour la spectroscopie en transmission avec le laser QC.

L'éthylène et l'ammoniac, ainsi que plusieurs alcools, sont absorbants dans la plage d'émission du laser. La Figure 6.15 illustre quelques spectres d'absorption mesurés et les compare avec ceux provenant de diverses bases de données. Les résultats expérimentaux pour le méthanol (CH_3OH) montrent un très bon accord avec le spectre de la base de données AEDC-EPA [17], obtenu par FTIR, tout en présentant une meilleure résolution en fréquence. Pour l'éthylène (C_2H_4) et l'ammoniac (NH_3), une bonne correspondance entre les mesures expérimentales et la base de données HITRAN [18] est obtenue pour la position des raies, mais pas pour leur amplitude. Les raies mesurées ont en effet une amplitude inférieure à celle donnée par HITRAN et une largeur supérieure. Par exemple, les deux raies du C_2H_4 situées autour de 968 cm^{-1} ne sont pas résolues expérimentalement. Cet effet est dû à la largeur de raie du laser, qui est loin d'être négligeable par rapport aux raies d'absorption considérées. Cette largeur de raie élevée est provoquée par l'échauffement du laser qui survient durant l'impulsion de courant et qui produit un glissement de la fréquence instantanée du laser [3, 10] et par conséquent un élargissement apparent de la raie.

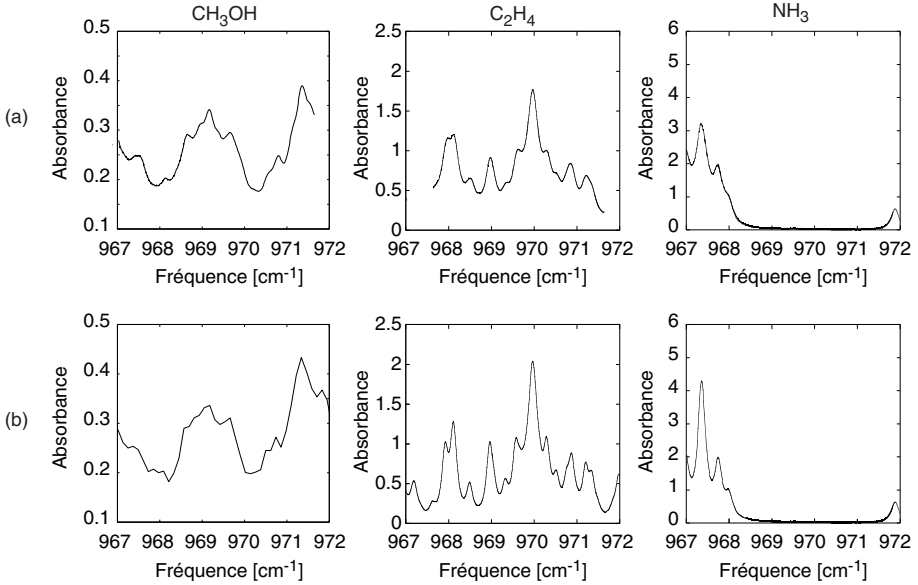


Fig. 6.15 (a) Spectres d'absorption de plusieurs substances mesurés avec le laser QC. (b) Spectres comparatifs provenant de bases de données.

L'élargissement de la raie d'émission du laser dû à l'échauffement varie avec la durée des impulsions électriques, comme le montre la Figure 6.16, qui met en évidence l'effet de la largeur des impulsions sur la raie d'absorption du C_2H_4 mesurée en $\tilde{\nu} = 970 \text{ cm}^{-1}$. Cette raie a une largeur intrinsèque importante (0.24 cm^{-1} à pression atmosphérique), car elle est constituée de la superposition de plusieurs raies du C_2H_4 . Le spectre d'absorption a été mesuré pour différentes largeurs d'impulsions, comprises entre 20 ns et 50 ns. Les spectres ainsi obtenus (g_{mes}) correspondent à la convolution du "vrai" spectre d'absorption ($g_{réel}$) avec la distribution spectrale du laser (g_{laser})

$$g_{mes}(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{\nu}' g_{réel}(\tilde{\nu}') g_{laser}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}') . \quad (6.7)$$

A partir du spectre mesuré et de la donnée du spectre réel fourni par HITRAN, la distribution spectrale du laser peut être déterminée, de même que la largeur de raie

$$g_{laser}(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{G_{mes}(x)}{G_{réel}(x)} e^{i\tilde{\nu}x} , \quad (6.8)$$

où $G_{mes}(x)$ et $G_{réel}(x)$ représentent les transformées de Fourier de $g_{mes}(\tilde{\nu})$ et $g_{réel}(\tilde{\nu})$

$$G(x) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{\nu} g(\tilde{\nu}) e^{-i\tilde{\nu}x} . \quad (6.9)$$

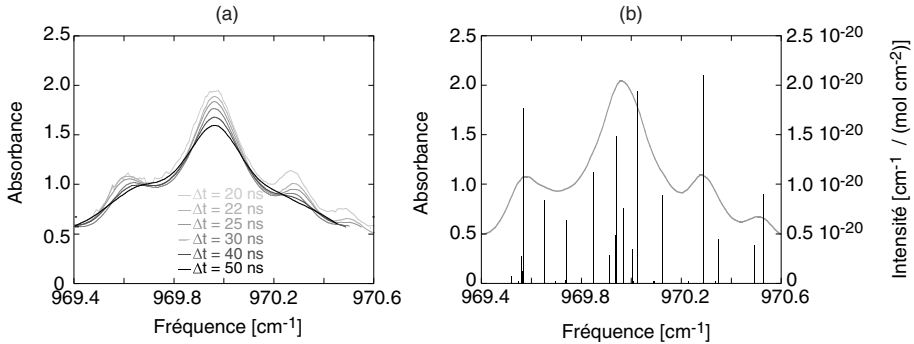


Fig. 6.16 (a) Partie du spectre d'absorption du C₂H₄ mesuré pour différentes largeurs d'impulsions. La concentration de C₂H₄ est de 1.1%. (b) Spectre d'absorption du C₂H₄ à pression atmosphérique donné par HITRAN (en gris). L'intensité des raies individuelles est également représentée en noir.

La largeur de raie du laser a été déterminée pour plusieurs durées d'impulsions en considérant une distribution spectrale gaussienne. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 6.17. La largeur de raie (largeur totale à mi-hauteur) présente une valeur de 0.04 cm⁻¹ pour des impulsions de 20 ns et augmente linéairement avec la largeur des impulsions à un taux de 6.5 · 10⁻³ cm⁻¹/ns pour des impulsions comprises entre 20 et 50 ns. Les valeurs ainsi obtenues correspondent à celle publiée par Zahniser [19], qui a mesuré une largeur de 0.012 cm⁻¹ avec des impulsions de 14 ns sur un laser QC similaire. Des largeurs supérieures ont été obtenues par d'autres auteurs (Sonnenfroh [20], Namjou [21]), mais sur des lasers QC différents. L'élargissement de la raie d'émission des laser QC en mode pulsé est un inconvénient par rapport à d'autres types de lasers et restreint leur application en spectroscopie à haute résolution. Afin de limiter cet effet, des impulsions de courant les plus courtes possibles doivent être utilisées, idéalement de l'ordre d'une dizaine de nanosecondes¹. L'utilisation des lasers QC en mode continu résout complètement ce problème, puisque dans ce cas aucun élargissement par échauffement n'a lieu et la

¹ La largeur de raie ne diminue pas indéfiniment avec la durée Δt des impulsions. En-dessous de quelques nanosecondes, elle ré-augmente en $1/\Delta t$ à cause de la limite de Fourier.

largeur de raie observée correspond à la largeur intrinsèque du laser. Or celle-ci est faible grâce au principe de fonctionnement de ces lasers. En effet, le facteur d'élargissement spectral α (voir aussi le §2.4.2) est nul pour les lasers QC [2]. Des largeurs de raie d'une cinquantaine de MHz ont ainsi été mesurées sur des lasers QC fonctionnant en mode continu. Malheureusement, ceci ne peut se faire qu'à basse température pour l'instant. Mais un fonctionnement en continu à température ambiante est attendu à l'avenir [5]. Ceci ouvrira de nouvelles perspectives pour la spectroscopie à haute résolution.

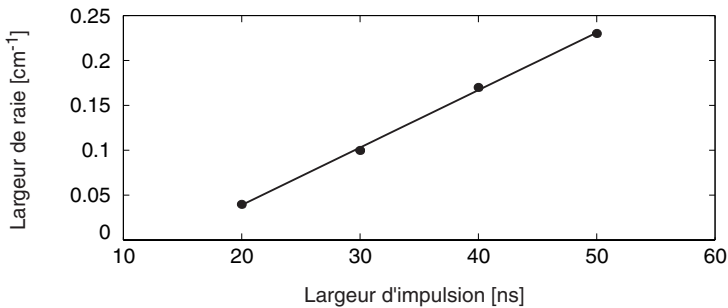


Fig. 6.17 Largeur de raie du laser en fonction de la durée des impulsions de courant.

6.4.2. Spectroscopie photoacoustique

Le laser QC a été couplé à la cellule photoacoustique décrite au §5.4 pour la mesure de traces de C_2H_4 . La configuration expérimentale, décrite dans la Figure 6.18, est semblable à celle utilisée pour la spectroscopie en transmission, sauf que la cellule de gaz est cette fois une cellule photoacoustique résonante.

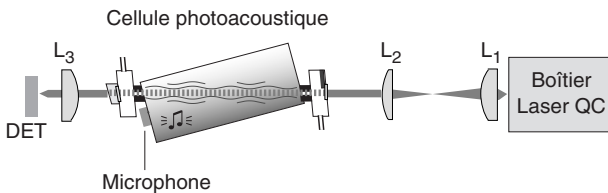


Fig. 6.18 Configuration expérimentale pour la spectroscopie photoacoustique avec le laser QC.

L'effet photoacoustique est généré par une modulation du laser, réalisée directement sur le générateur d'impulsions. Le laser est pulsé à un taux de répétition de 700 kHz et le train d'impulsions émis est modulé à la fréquence de résonance du

mode radial de la cellule ($f \cong 10.5$ kHz). Une modulation d'intensité est ainsi produite. La raie d'absorption du C_2H_4 située à 967 cm^{-1} a été utilisée pour la mesure de faibles concentrations de C_2H_4 . La Figure 6.19 montre l'évolution du signal photoacoustique en fonction de la concentration d'éthylène. La sensibilité est limitée par le bruit élevé sur le microphone obtenu en absence de C_2H_4 . Ceci est dû au bruit électrique rayonné par le générateur d'impulsions et capté par le microphone et son préamplificateur. Des impulsions de courant de grande amplitude (6-7 A) sont nécessaires au fonctionnement du laser et le générateur d'impulsions, ainsi que sa ligne à basse impédance, rayonne une partie de cette énergie. Bien que des précautions particulières aient été prises pour réduire ce bruit, en plaçant par exemple le générateur d'impulsions dans un boîtier blindé et en soignant la mise à la masse des différents éléments, un bruit élevé subsiste. Ce dernier est en effet environ dix fois supérieur au bruit intrinsèque du microphone obtenu avec le laser DFB à $\lambda = 2\text{ }\mu\text{m}$ (voir le § 5.6.2).

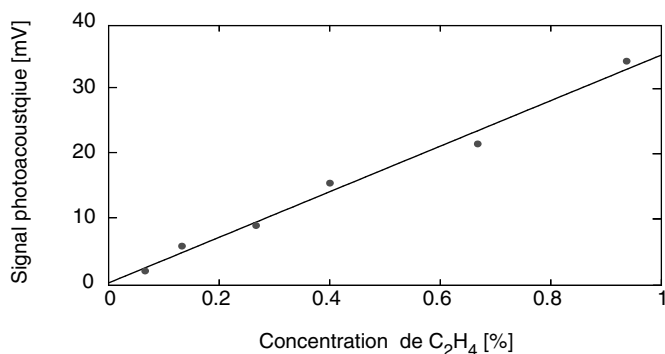


Fig. 6.19 Signal photoacoustique en fonction de la concentration l'éthylène.

La sensibilité de détection est ainsi limitée à environ 60 ppm de C_2H_4 dans la configuration utilisée, ce qui correspond à un coefficient d'absorption $\alpha_{min} = 3.5 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$. Cette sensibilité peu performante est due au bruit parasite élevé sur le microphone, mais également à la faible puissance optique injectée dans la cellule. Celle-ci est en effet de l'ordre de 0.25 mW seulement. Cette faible valeur est due en partie à l'absence de couche anti-réflexion sur les fenêtres du boîtier et de la cellule photoacoustique, mais surtout à la mauvaise efficacité de collimation du faisceau émis par le laser, qui résulte sa divergence importante. Le seuil de détection α_{min} est ainsi environ 40 fois moins bon que la valeur obtenue avec le laser DBF à $\lambda = 2\text{ }\mu\text{m}$. Cette différence s'explique par le niveau de bruit dix fois plus élevé et par

une puissance optique environ trois fois inférieure. Une projection des améliorations de la sensibilité du système peut être effectuée en supposant que le problème du bruit parasite puisse être résolu et que l'efficacité de collimation et d'injection soit accrue. En considérant que le bruit puisse être réduit d'un facteur 10 et que la puissance soit augmentée du même facteur, une limite de détection inférieure au ppm peut être obtenue pour l'éthylène.

Les performances atteintes par notre système peuvent être comparées aux valeurs obtenues par d'autres groupes ayant réalisé des systèmes photoacoustiques avec des lasers QC. Des limites de détection respectives $\alpha_{min} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ (avec une puissance $P = 16 \text{ mW}$) et $\alpha_{min} = 2.2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ (avec $P = 1.7 \text{ mW}$) ont ainsi été publiées par Paldus [22] et Sigrist [23]. Ces résultats, rapportés à une puissance optique de 1 Watt, donnent des limites de détection respectives $\alpha_{min} = 3.2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \text{ W}$ et $\alpha_{min} = 3.7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \text{ W}$. Les résultats obtenus dans ce travail ($\alpha_{min} = 8.8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \text{ W}$) sont comparables aux précédents lorsque l'on tient compte du fait que ces derniers ont été obtenus soit avec un laser QC fonctionnant en mode continu (Paldus), ce qui réduit le bruit parasite, soit en couplant la cellule photoacoustique avec une cellule multipass (Sigrist).

Références du chapitre 6

- [1] M. Tacke, "New developments and applications of tunable infrared lead salt lasers", *Infrared Phys. Technol.*, Vol. 36, pp 447-463, 1995
- [2] J. Faist, F. Capasso, D.L. Sivco, C. Sirtori, A.L. Hutchinson, A.Y. Cho, "Quantum cascade laser", *Sciences*, Vol. 264, pp 553-556, 1994
- [3] A. Müller, "New concepts for unipolar lasers and their applications to sensing", dans *Proc. Quantum Cascade Laser Workshop*, Freiburg, February 21-22, 2001
- [4] F. Capasso, C. Gmachl, D.L. Sivco, A.Y. Cho, "Quantum cascade lasers", *Physics World*, Vol. 12, pp 27-33, 1999
- [5] J. Faist, "Bound-to-continuum quantum cascade lasers for chemical sensing", dans *Proc. Tunable Diode Laser Spectroscopy*, Zermatt, July 8-12, 2001
- [6] F. Capasso, J. Faist, C. Sirtori, A.Y. Cho, "Infrared (4-11 μm) quantum cascade lasers", *Solid State Comm.*, Vol. 102, No. 2-3, pp 231-236, 1997
- [7] M. Beck, J. Faist, U. Oesterle, M. Illegems, E. Gini, H. Melchior, "Buried heterostructure quantum cascade lasers with a large optical cavity waveguide", *IEEE Photon. Technol. Lett.*, Vol. 12, No. 11, pp 1450-1452, 2000
- [8] D. Hofstetter, M. Beck, T. Aellen, J. Faist, U. Oesterle, M. Illegems, E. Gini, H. Melchior, "Continuous wave operation of a 9.3 μm quantum cascade laser on a Peltier cooler", *Appl. Phys. Letters*, Vol. 78, No. 14, pp 1964-1966, 2001
- [9] M. Beck, D. Hofstetter, T. Aellen, J. Faist, U. Oesterle, M. Illegems, E. Gini, H. Melchior, "Continuous wave operation of a mid-infrared semiconductor laser at room temperature", *Science*, Vol. 295, pp 301-30305, 2002
- [10] J. Faist, C. Gmachl, F. Capasso, C. Sirtori, D.L. Sivco, J.N. Baillargeon, A.Y. Cho, "Distributed feedback quantum cascade lasers", *Appl. Phys. Letters*, Vol. 70, No. 20, pp 2670-2672, 1997
- [11] A. Trediccuci, F. Capasso, C. Gmachl, D.L. Sivco, A.L. Hutchinson, A.Y. Cho, "High performance interminiband quantum cascade lasers with graded superlattices", *Appl. Phys. Letters*, Vol. 73, No. 15, pp 2101-2103, 1998
- [12] C. Sirtori, F. Capasso, J. Faist, A.L. Hutchinson, D.L. Sivco, A.Y. Cho, "Resonant tunneling in quantum cascade lasers", *IEEE J. Quant. Electr.*, Vol. 34, No. 9, pp 1722-1729, 1998
- [13] C. Sirtori, "Mid-infrared (8-12 μm) semiconductor lasers based on GaAs technology", dans *Proc. Quantum Cascade Laser Workshop*, Freiburg, February 21-22, 2001

- [14] C. Sirtori, J. Faist, F. Capasso, D.L. Sivco, A.L. Hutchinson, S.N.G Chu, A.Y. Cho, "Continuous wave operation of midinfrared (7.4-8.6 μm) quantum cascade lasers up to 110 K temperature", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 68, No. 13, pp 1745-1747, 1996
- [15] C. Sirtori, J. Faist, F. Capasso, D.L. Sivco, A.L. Hutchinson, A.Y. Cho, "Pulsed and continuous-wave operation of long wavelength infrared ($\lambda = 9.3 \mu\text{m}$) quantum cascade lasers ", *IEEE J. Quant. Electr.*, Vol. 33, No. 1, pp 89-91, 1997
- [16] A. Müller, M. Beck, J. Faist, U. Oesterle, M. Illegems, "Electrically tunable, room-temperature quantum cascade lasers ", *IEEE J. Quant. Electr.*, Vol. 34, No. 9, pp 1509-1511, 1999
- [17] AEDC-EPA database, <http://www.epa.gov/ttn/emc/ftir/data.html>
- [18] L.S. Rothman et al, "The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation): 1996 edition", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, Vol. 60, p. 665-710, 1998
- [19] M. Zahniser, "Atmospheric trace gas measurements using non-cryogenic pulsed quantum cascade lasers: sub-part-per-billion detection of ammonia", dans *Proc. Quantum Cascade Laser Workshop*, Freiburg, February 21-22, 2001
- [20] D.M. Sonnenfroh, W.T. Rawlins, M.G. Allen, C. Gmachl, F. Capasso, A.L. Hutchinson, D.L. Sivco, J.N. Baillargeon, A.Y. Cho, "Application of balanced detection to absorption measurements of trace gases with room-temperature, quasi-cw quantum cascade lasers", *Appl. Optics*, vol. 40, No. 6, pp 812-820, 2001
- [21] K. Namjou, C. Kai, E.A. Whittaker, J. Faist, C. Gmachl, F. Capasso, D.L. Sivco, A.Y. Cho, "Sensitive absorption spectroscopy with a room temperature distributed-feedback quantum-cascade laser", *Optics Lett.*, vol. 23 , No. 3, pp 219-221, 1998
- [22] B.A. Paldus, T.G. Spence, R.N. Zare, J. Oomens, F.J.M. Harren, D.H. Parker, C. Gmachl, F. Capasso, D.L. Sivco, J.N. Baillargeon, A.L. Hutchinson, A.Y. Cho, "Photoacoustic spectroscopy using quantum-cascade lasers", *Optics Lett.*, vol. 24, No. 3, pp. 178-180, 1999
- [23] M. Nägele, D. Hofstetter, J. Faist, M.W. Sigrist, "Low-power quantum-cascade laser photoacoustic spectrometer for trace-gas monitoring", *Anal. Sciences*, vol. 17, pp s497-s499, 2001

CONCLUSION

L'objectif de cette thèse est d'évaluer le potentiel des lasers à semi-conducteur pour la mesure de traces de gaz. Deux méthodes, se prêtant bien aux propriétés de ce type de lasers, ont été sélectionnées. Il s'agit d'une part de la spectroscopie par modulation en transmission et d'autre part de la spectroscopie photoacoustique. Ces deux techniques nécessitent une modulation de la lumière, ce qui s'effectue de façon simple et jusqu'à des fréquences élevées dans les lasers à semi-conducteur en variant leur courant d'injection. Ceci produit une modulation combinée de l'intensité (IM) et de la fréquence (FM) de la lumière émise, ce qui est propre à ce type de lasers. Une première partie de ce travail a consisté en l'étude de cette modulation combinée IM-FM. Une description théorique a été présentée et différentes méthodes de mesure exposées.

L'interaction entre le champ optique modulé et une raie d'absorption a ensuite été décrite. Deux formalismes distincts ont été exposés selon que la fréquence de modulation est supérieure ou inférieure à la largeur de la raie d'absorption. Ces deux cas donnent lieu à deux méthodes de détection de traces de gaz, nommées respectivement spectroscopie par modulation de fréquence (*FMS*) et spectroscopie par modulation de longueur d'onde (*WMS*). Une description théorique des signaux obtenus pour ces deux méthodes a été présentée et l'influence de nombreux paramètres analysée. Ces deux techniques ont également été réalisées expérimentalement et leurs résultats comparés à ceux des modèles. Comme les raies d'absorption ont une largeur typique de quelques GHz à pression atmosphérique, la méthode *FMS* s'applique mal à la mesure de traces de gaz dans ces conditions et est plutôt utilisée à basse pression. Elle a donc été étudiée expérimentalement non pas

sur une raie d'absorption réelle d'un gaz, mais à l'aide d'un étalon, dont une résonance étroite a simulé une raie d'absorption.

Au niveau théorique, un modèle en amplitude est adopté pour la spectroscopie *FMS*, qui tient compte à la fois de l'absorption et de la dispersion produites par un échantillon gazeux absorbant. Pour la méthode *WMS*, un modèle en intensité est généralement considéré, qui néglige la dispersion de l'échantillon. Des résultats obtenus aussi bien expérimentalement qu'à partir du modèle théorique de la méthode *FMS* ont montré que le signal de dispersion devenait effectivement négligeable à basse fréquence de modulation et les raisons en ont été expliquées. Dans la description théorique généralement donnée pour la méthode *WMS*, seule la modulation de fréquence du laser est considérée et la modulation d'intensité résiduelle n'est pas prise en compte, ce qui donne lieu à un modèle imparfait. Un nouveau formalisme a été développé dans ce travail afin de tenir compte de la modulation d'intensité dans la description de la méthode *WMS*. Il se base sur le modèle existant, mais l'étend au cas général d'une modulation combinée IM-FM, avec un déphasage entre les deux modulations. Les résultats de ce modèle ont été confirmés avec une grande précision par de nombreuses mesures expérimentales.

Sur la base du modèle développé, une nouvelle méthode de mesure des paramètres de modulation FM d'un laser a été proposée. Cette méthode originale utilise une mesure spectroscopique, mais elle pourrait également être effectuée avec un étalon adapté. Elle s'applique à la fois à la détermination de l'efficacité de la modulation FM et à la mesure du déphasage entre les modulation IM et FM. Les résultats obtenus ont été validés par ceux fournis par d'autres méthodes traditionnellement utilisées. La mesure du déphasage IM-FM a pu être étendue au cas des hautes fréquences de modulation (correspondant au cas de la méthode *FMS*), ce qui a permis sa détermination dans des conditions où des méthodes habituelles ne s'appliquaient pas, démontrant par là l'intérêt de cette technique au niveau métrologique.

Deux types de lasers à semi-conducteur différents ont été utilisés pour la mesure de traces de gaz. Il s'agit d'une part d'un laser DFB émettant dans le proche infrarouge et issu de la technologie développée pour les transmissions optiques et d'autre part d'un nouveau type de laser, récemment découvert et émettant dans l'infrarouge moyen, un laser à cascade quantique.

Deux méthodes spectroscopiques ont été mises au point avec le laser DFB émettant dans le proche infrarouge ($\lambda = 2 \mu\text{m}$) pour la mesure de traces de CO_2 , soit la méthode *WMS* et la spectroscopie photoacoustique.

- Pour la méthode *WMS*, une configuration avec trois chemins optiques de même longueur a été utilisée. Ceci a permis d'une part de supprimer, à l'aide d'un signal de référence, l'absorption des gaz atmosphériques qui a lieu en dehors des cellules de mesure et d'autre part d'effectuer une stabilisation active de la fréquence d'émission du laser sur la raie d'absorption à mesurer. En utilisant le signal à la troisième harmonique de la fréquence de modulation, une stabilisation relative du laser de 10^{-7} a été obtenue, ce qui procure une amélioration de plus d'un ordre de grandeur par rapport au cas du laser non-stabilisé.
- La spectroscopie photoacoustique a été mise en œuvre avec une cellule résonante cylindrique, excitée dans son premier mode radial. La cellule a été conçue afin d'optimiser l'efficacité de l'effet photoacoustique et la résonance utilisée présente un facteur de qualité proche de 700. Des modulations d'intensité et de fréquence du laser ont été considérées. Avec la faible puissance lumineuse à disposition, la modulation IM s'est révélée légèrement meilleure que la modulation FM en terme de limite de détection.

Dans les configurations expérimentales considérées, la méthode *WMS* s'est révélée la plus sensible, avec une limite de détection inférieure à $1 \text{ ppm} \cdot \text{m}$. Ceci tient à la fois à la détectivité élevée du photodétecteur utilisé à la longueur d'onde considérée et à la relativement faible puissance disponible. A partir des résultats obtenus, la sensibilité a été extrapolée en fonction de différents paramètres et en tenant compte des spécificités de chaque méthode. Il est ainsi apparu que la spectroscopie photoacoustique devenait plus attractive que la méthode *WMS* dans l'infrarouge moyen, surtout lorsque des lasers puissants sont disponibles. Ceci découle du fait que cette méthode est totalement indépendante de la longueur d'onde, puisqu'elle utilise une détection acoustique. Au contraire, les performances de la méthode *WMS* décroissent en fonction de la longueur d'onde, car la sensibilité des détecteurs diminue dans l'infrarouge moyen.

L'utilisation d'un nouveau type de lasers à semi-conducteur pour la spectroscopie infrarouge a également été évaluée. Ces lasers à cascade quantique présentent l'avantage d'émettre dans l'infrarouge moyen à température ambiante, ce qui les rend

très attractif pour les applications de mesure de traces de gaz. Les propriétés optiques principales de ces lasers ont été caractérisées expérimentalement. Elles ont montré que leur émission présentait une divergence élevée, ce qui résulte en une faible efficacité de collimation et de couplage de la lumière dans une cellule photoacoustique. Ces lasers ne fonctionnent qu'en régime pulsé à température ambiante et des impulsions très courtes doivent être générées. En effet, leur échauffement au cours d'une impulsion provoque un glissement de la raie d'émission, ce qui résulte en un élargissement de leur largeur de raie apparente. La variation de la largeur de raie en fonction de la durée des impulsions de courant a été déterminée à partir d'une mesure spectroscopique réalisée sur l'éthylène. Les résultats obtenus montrent une largeur de raie nettement supérieure à celle des lasers à semi-conducteur traditionnels émettant dans le proche infrarouge. Cette caractéristique limite pour l'instant l'usage de ces lasers en spectroscopie à haute résolution. Par contre, cette largeur de raie est acceptable pour les applications de détection de traces de gaz à pression atmosphérique. Une configuration utilisant une cellule photoacoustique résonante a été mise en œuvre avec un laser à cascade quantique émettant à $10.3\text{ }\mu\text{m}$ pour la mesure de l'éthylène. La sensibilité atteinte est de l'ordre de 60 ppm, ce qui représente une absorption minimale détectable plus de 40 fois supérieure à celle atteinte pour la même cellule avec une diode laser dans l'infrarouge proche.

Ces résultats inférieurs aux espérances sont provoqués en grande partie par le bruit parasite élevé capté par le microphone, mais également par la faible puissance optique injectée dans la cellule, qui est une conséquence de la divergence importante de l'émission du laser à cascade quantique. Ces performances ne sont cependant le résultat que d'études préliminaires sur l'utilisation de lasers QC en spectroscopie photoacoustique et elles devraient être améliorées par l'étude de configurations mieux adaptées aux propriétés de l'émission de ces lasers. En effet, elles ont été obtenues avec une cellule photoacoustique conçue pour être utilisée avec un faisceau collimé. Elle est mal adaptée à la grande divergence des lasers à cascade et une nouvelle configuration devrait être développée pour mieux tenir compte des caractéristiques de l'émission de ce type de lasers.

CURRICULUM VITAE

Stéphane Schilt

Chemin du Bocage 9c
CH-1026 Echandens
Tél. (021) 701 90 85

Né le 16 mai 1970
Marié, un enfant
Nationalité suisse

Expérience professionnelle

- 1998 – 2001 **ASSISTANT-DOCTORANT** au Laboratoire de Métrologie de l'EPFL
- THESE: "*Mesure de traces de gaz à l'aide de lasers à semi-conducteur*"
- **Scientifique**: étude de différentes méthodes spectroscopiques pour la détection de traces de gaz ;
Caractérisation de lasers à cascade quantique
 - **Enseignement** : supervision de travaux de diplôme (2) et de semestre (4)
- 1998 – 1999 **CHARGE DE COURS** au Département d'électricité de l'EPFL
- cours "*Optique technique*" aux étudiants électriciens de 3^{ème} année de l'EPFL (1998 et 1999)
- cours "*Transmissions optiques*" aux étudiants en systèmes de communications de 4^{ème} année de l'EPFL (1998)
- 1994 – 1998 **ASSISTANT** au Laboratoire de Métrologie de l'EPFL
- **Scientifique**: Participation au projet européen COST 240 sur la caractérisation de composants optiques actifs;
Projet CTI sur la détection spectroscopique de traces de gaz par diodes lasers
 - **Enseignement** : supervision de travaux de semestre (5)

Formation

- | | |
|-------------|---|
| 1994 – 1989 | <i>Cours postgrade en Optique avancée</i>
EPFL et Université de Neuchâtel |
| 1989 – 1994 | <i>Diplôme d'ingénieur physicien</i>
EPFL, Lausanne |
| 1986 – 1989 | <i>Maturité fédérale de type C (scientifique)</i>
Gymnase Cantonal du Bugnon, Lausanne |

Langues

- | | |
|-----------|---|
| Français: | langue maternelle |
| Anglais: | bon niveau de conversation, de compréhension et d'écrit |
| Allemand: | connaissances scolaires |

Hobbies

- | |
|-------------------|
| Montagne, voyages |
|-------------------|

Sports

- | |
|----------------------------------|
| Ski, tennis, course à pied, vélo |
|----------------------------------|

Publications

S. Schilt, L. Thévenaz, "Détection spectroscopique de traces de gaz par modulation et codage du spectre de diodes lasers", *Rapport scientifique CTI*, 1997

S. Schilt, L. Thévenaz, Ph. Robert, "Trace gas measurement using IR diode lasers", *dans Proc. International Conference on Trends in Optical Nondestructive Testing*, May 3-5 2000, Lugano, pp. 513-518

S. Schilt, L. Thévenaz, "Utilisation de nouvelles sources optiques en spectroscopie laser", *Rapport interne*, 2000

S. Schilt, L. Thévenaz, Ph. Robert, "Ethylene spectroscopy using a quasi-room-temperature quantum cascade laser", *3rd International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy (TDLS-2001)*, July 8-12 2001, Zermatt

S. Schilt, L. Thévenaz, E. Courtois, Ph. Robert, "Ethylene spectroscopy using a quasi-room-temperature quantum cascade laser", *accepté pour publication dans Spectr. Chim. Acta Part A*